

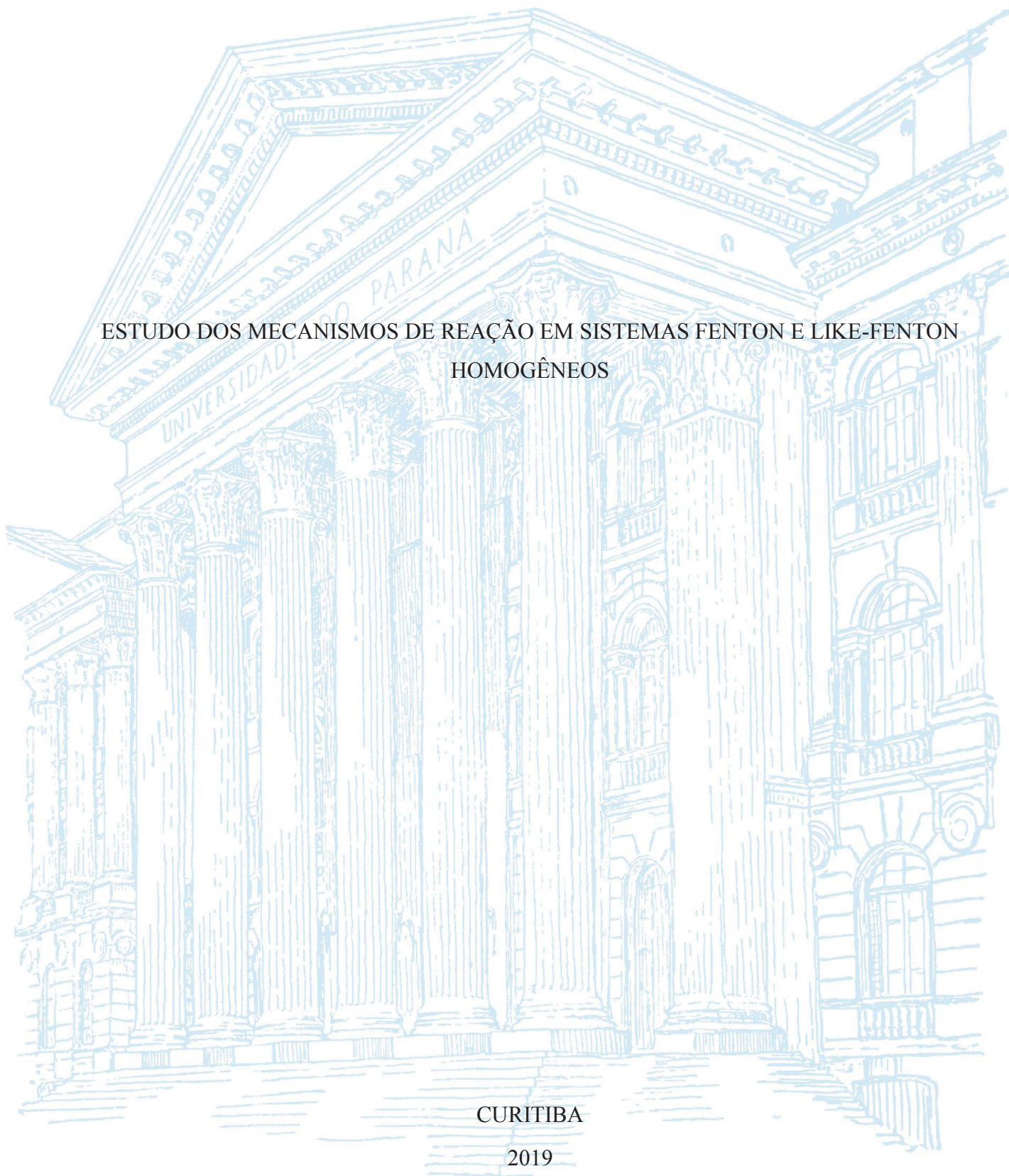
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

DANIELE SCHERES FIRAK

ESTUDO DOS MECANISMOS DE REAÇÃO EM SISTEMAS FENTON E LIKE-FENTON  
HOMOGÊNEOS

CURITIBA

2019



DANIELE SCHERES FIRAK

ESTUDO DOS MECANISMOS DE REAÇÃO EM SISTEMAS FENTON E LIKE-FENTON  
HOMOGÊNEOS

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Química, Curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Patricio G Peralta-Zamora

CURITIBA

2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

---

F522e    Firak, Daniele Scheres  
          Estudo dos mecanismos de reação em sistemas fenton e like-  
          fenton homogêneos [recurso eletrônico] / Daniele Scheres Firak  
          – Curitiba, 2019.

          Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências  
          Exatas, Programa de Pós-graduação em Química.  
          Orientador: Patricio Guillermo Peralta-Zamora

          1. Compostos aromáticos. 2. Fenol. 3. Autocatálise. 4.  
          Modelagem cinética. I. Universidade Federal do Paraná. II.  
          Peralta-Zamora, Patricio Guillermo. III. Título.

CDD: 547.6

---

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA -  
40001018026P2

### TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **DANIELE SCHERES FIRAK** intitulada: **ESTUDO DOS MECANISMOS DE REAÇÃO EM SISTEMAS FENTON E LIKE-FENTON HOMOGÊNEOS**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua aprovação no rito de defesa. A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 02 de Maio de 2019.

PATRICIO GUILLERMO PERALTA ZAMORA  
Presidente da Banca Examinadora

SANDRO JOSÉ FROEHNER  
Avaliador Externo (UFPR)

MARCUS VINÍCIUS DE LIZ  
Avaliador Externo (UFPR)

ELISA SOUZA ORTH  
Avaliador Interno (UFPR)

ANDREA PINTO DE OLIVEIRA  
Avaliador Interno (UFPR)



Aos que acreditam, constroem e valorizam a ciência e a divulgação do conhecimento em nosso país.

## **Agradecimentos**

Agradeço a todos que colaboraram para os resultados discutidos neste trabalho, e também aos que contribuíram para minha evolução como pesquisadora durante estes anos de doutorado.

Agradeço à Universidade Federal do Paraná, pela infraestrutura disponibilizada para a realização dos experimentos, bem como pelos excelentes professores com quem tive a oportunidade de conviver e aprender, em especial:

Ao Professor Dr. Patricio Peralta-Zamora, pela orientação, incentivo, confiança e convivência durante os anos de mestrado e de doutorado;

Aos Professores e Professoras:

Dra. Andrea Oliveira, pela correção dos relatórios anuais e colaboração para a melhoria deste trabalho nas bancas de qualificação e defesa;

Dra. Elisa S. Orth, pelos ensinamentos de cinética, pela disposição e entusiasmo ao colaborar com este trabalho e pela participação nas bancas de qualificação e defesa;

Dra. Jaísa Fernandes Soares, que foi coordenadora da pós graduação no tempo em que realizei o doutorado, cuja dedicação aos alunos e ao programa foram essenciais para o andamento do trabalho de todos;

Dra. Noemi Nagata, pelos ensinamentos estatísticos e pela disponibilidade para auxiliar no que fosse necessário;

Dr. Ronny R. Ribeiro, pelos ensinamentos, pela parceria, pelas discussões científicas e conversas agradáveis durante as análises de EPR;

Aos professores do Centro de Assessoria de Publicação Acadêmica (CAPA) e do Inglês sem fronteiras;

Aos técnicos de laboratório e administrativos da UFPR;

Agradeço aos membros externos da banca de defesa, Prof. Dr. Marcus Vinicius de Liz e Prof. Dr. Sandro Froehner, pela valiosa contribuição para versão final deste documento;

Agradeço à minha família, por todo apoio e força, em especial aos meus irmãos, Lucas e Daniel, pelas conversas, pela amizade, e também pela disposição em me ajudar sempre que foi preciso;

Ao Fábio pela cumplicidade, incentivo e companheirismo;

Às meninas que fazem ou fizeram parte do TECNOTRATER / GAQQ, pela amizade e pela companhia, em especial: a Alecsandra, Bianca, Jéssica, Larissa, Priscila e Suzi. Foi muito bom conviver e trabalhar com vocês durante todos estes anos!

À CAPES pelo financiamento do doutorado e do estágio no exterior;

Agradeço ao Advanced Oxidation Processes Group da EPFL, em especial ao Professor Dr. César Pulgarin e ao Dr. Stefanos Giannakis, por toda a ajuda e pela oportunidade de trabalhar e aprender com vocês;

Muito Obrigada!

## RESUMO

Este trabalho trata da investigação dos mecanismos das reações de Fenton e foto-Fenton homogêneo em diferentes sistemas. O primeiro capítulo trata da investigação da degradação de fenol e compostos aromáticos na presença de interferentes de reação e múltiplos substratos de degradação, visando a elucidação de mecanismos cinéticos e a formação de espécies radicalares. A investigação de perfis não convencionais para reações que se afastam do perfil de pseudo-primeira ordem foi feita empregando equações cinéticas que descrevem sistemas autocatalíticos, baseando-se no modelo proposto por Finke e Watzky (F-W). Usando estas equações foi possível descrever sistemas Fenton com catálise iniciada por  $\text{Fe}^{3+}$ , obter parâmetros termodinâmicos e compará-los aos obtidos em sistemas Fenton  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ . Foi observado que as espécies que mais influenciam na reação são aquelas capazes de complexar os íons de ferro e também reagir com o radical hidroxila, tais como o iodo, o terc-butanol e o íon azida. As espécies radicalares foram detectadas por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica, utilizando o captador de radicais DMPO. O radical hidroxila foi observado em todos os sistemas estudados, mas os radicais sulfito, azida e carbonato também foram detectados. O sinal destas espécies apresentam-se sobrepostos, mas empregando-se a ferramenta EasySpin em ambiente Matlab foi possível separar os sinais e estimar a contribuição de cada espécie. No estudo da degradação simultânea de benzeno, tolueno, nitrobenzeno e fenol, a constante de velocidade de degradação do nitrobenzeno foi a menor encontrada. A constante de velocidade de pseudo-primeira ordem do nitrobenzeno e do fenol foi avaliada na presença de interferentes, sendo que a azida foi a espécie que provocou maior redução da velocidade das reações. A lixiviação de ferro de óxidos (hematita, goethita, e óxido amorfo suportado em sílica) também foi investigada visando a observação das espécies radicalares formadas a partir de sistemas homogêneos no Fenton heterogêneo. A presença de espécies redutoras e radiação promoveu a geração de radicais em meio homogêneo, e a cristalinidade dos óxidos foi um fator importante na lixiviação. O segundo capítulo trata da investigação do mecanismo de reações de Fenton para inativação da bactéria *E.coli*. Como a inativação promovida pela desinfecção solar (SoDis) é significativa, os mecanismos foram inicialmente estudados neste sistema. Foram utilizados o modelo de Geeraerd, e dois modelos baseados na teoria de alvos e hits, único hit e múltiplos alvos (SHMT) e quadrático linear (LQ). Na presença de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi possível observar um comportamento seguindo a cinética de pseudo-primeira ordem, e esta equação foi empregada no estudo dos mecanismos de inativação. Este sistema seguiu o comportamento de Arrhenius, e os parâmetros energia de ativação e constante pré-exponencial tornaram-se iguais em diferentes irradiâncias com o aumento na concentração dos reagentes de Fenton (de 0,5:5 ppm para 1:10 ppm. $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ ). Estes resultados indicam que o mecanismo da inativação não é alterado na faixa de temperatura avaliada (20 – 40 °C).

**Palavras-chave:** Fenol. Autocatálise. DMPO. Captura de radicais. Interferentes. Compostos aromáticos. Modelagem cinética. Desinfecção solar. Inativação bacteriana.

## ABSTRACT

This work deals with the investigation of Fenton and photo-Fenton mechanisms in different systems. The first chapter discusses the degradation of phenol and aromatic compounds in the presence of interfering species and multiple substrates, aiming to elucidate kinetic mechanism and the formation of radical species. Unusual reaction profiles, which could not be adjusted with the pseudo-first order mechanism, were studied using kinetic models that describe autocatalytic profiles, based on the model proposed by Finke and Watzky (F-W). The use of autocatalytic models allowed the investigation of Fenton processes initiated by  $\text{Fe}^{3+}$ , the study of thermodynamic parameters, and the comparison of these reactions to the Fenton  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ . The species that had most influence on the reactions were those able to complex iron ions and react with the hydroxyl radical, such as iodine, *tert*-butyl alcohol, and the azide ion. Radical species were detected using electron spin resonance, with the spin-trapping agent DMPO. The hydroxyl radical was observed in all systems, and the sulfite, azide and carbonate radicals were also detected. The spectra of these species is overlapped, but it was possible to separate and estimate the contribution of each species using the package EasySpin in Matlab. Simultaneous degradation of benzene, toluene, nitrobenzene and phenol showed that nitrobenzene degradation rate constant was the smallest among all tested species. The pseudo first-order reaction rate constants of nitrobenzene and phenol were assessed in the presence of interfering species, and the azide ion caused a greater reduction in the rate constants. The iron leaching from oxides (hematite, goethite and amorphous iron oxide supported in silica) was investigated aiming to observe the oxidative species formed in these systems. The presence of reductive species and radiation promoted the formation of radicals in the homogeneous medium, and the crystallinity was an important factor in the leaching. The second chapter deals with the investigation of Fenton reaction mechanisms in the inactivation of *E.coli*. Because the inactivation promoted by solar disinfection (SoDis) is significant, the mechanism were first studied in these systems. Three models were studied, the Geeraerd model, and two models based on target theory, the single-hit multi-target (SHMT) and the linear quadratic (LQ). In the presence of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  it was possible to observe a behavior that followed the pseudo-first order kinetics, and this equation was used in the inactivation profiles. This system followed an Arrhenius behavior, and the activation energy and pre-exponential factor became equal in different irradiances with the increase in the Fenton reagents concentration (from 0.5:5 ppm to 1:10 ppm  $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ ). These results indicate that the inactivation mechanism is not altered under the investigated temperature range (20-40°C).

**Keywords:** Phenol. Autocatalysis. DMPO. Spin trapping. Interfering species. Aromatic compounds. Kinetic modeling. Solar disinfection. Bacteria inactivation.



## LISTA DE FIGURAS:

### CAPÍTULO I:

<b>FIGURA I. 1</b> FORMAÇÃO DO ÁCIDO DIHIDROXIMALEICO DURANTE A REAÇÃO DE FENTON .....	25
<b>FIGURA I. 2</b> DIAGRAMA DE ESPECIAÇÃO DE Fe (II) E Fe (III)* .....	28
<b>FIGURA I. 3</b> FAIXAS DE CONCENTRAÇÃO NO ESTADO ESTACIONÁRIO DE ESPÉCIES REATIVAS DE OXIGÊNIO EM ÁGUAS SUPERFICIAIS SOB IRRADIAÇÃO SOLAR (SW), ÁGUAS SUPERFICIAIS EM AMBIENTE NUBLADO (CW), ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA (DW) E NA TROPOSFERA (TROP G).....	31
<b>FIGURA I. 4</b> SINERGISMO ENTRE A REDUÇÃO DE CROMO (VI) E A DEGRADAÇÃO DE 4-COLORO FENOL .....	33
<b>FIGURA I. 5</b> REAÇÃO DE CUMARINA COM RADICAL HIDROXILA GERANDO A 7-HC.....	34
<b>FIGURA I. 6</b> DESDOBRAMENTO DA ENERGIA DE UM ELÉTRON SUBMETIDO A UM CAMPO MAGNÉTICO $B_0$ .....	37
<b>FIGURA I. 7</b> FORMAÇÃO DOS ADUTOS ENTRE DMPO E OS RADICAIS HIDROXILA E SUPERÓXIDO COM OS RESPECTIVOS ESPECTROS DE EPR.....	38
<b>FIGURA I. 8</b> DESDOBRAMENTO DO SINAL DE EPR RESPONSÁVEL PELA GERAÇÃO DO ESPECTRO DO ADUTO DMPO-OH.....	39
<b>FIGURA I. 9</b> MONITORAMENTO DA DEGRADAÇÃO DE FENOL EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES MOSTRANDO O PERÍODO DE INDUÇÃO .....	42
<b>FIGURA I. 10</b> PERFIL DE CONCENTRAÇÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA O REAGENTE (A) E O PRODUTO (B) EM UMA REAÇÃO DE AUTOCATÁLISE .....	42
<b>FIGURA I. 11</b> COMPARAÇÃO ENTRE PERFIS DE CONCENTRAÇÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO AJUSTADOS COM A EQUAÇÃO DE (A) PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM E COM A DE (B) AUTOCATÁLISE .....	44
<b>FIGURA I. 12</b> REPRESENTAÇÃO DOS REATORES UTILIZADOS PARA OS ESTUDOS DE (A) FENTON E (B) FOTO-FENTON .....	46
<b>FIGURA I. 13</b> PERFIS DE DEGRADAÇÃO DE UM CORANTE MODELO NA PRESENÇA DE EDTA EM pH (A) 3, (B) 5 E (C) 7.....	50
<b>FIGURA I. 14</b> (A) PERFIL CROMATOGRÁFICO DA REAÇÃO DE DEGRADAÇÃO DO FENOL ( $30 \text{ mg L}^{-1}$ ) CATALISADA POR $\text{Fe(II)-EDTA}$ ( $5 \text{ mg L}^{-1}$ ) EM TAMPÃO FOSFATO pH 7 $100 \text{ mg L}^{-1}$ DE $\text{H}_2\text{O}_2$ E (B) GRÁFICO DE CONCENTRAÇÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO AJUSTADO À EQUAÇÃO DE VELOCIDADE DE PRIMEIRA ORDEM .....	51

<b>FIGURA I. 15</b> RESULTADOS PRELIMINARES OBTIDOS DA DETECÇÃO DE RADICAIS NAS REAÇÕES DE FENTON EM pH 3 E 7 PELA TÉCNICA DE EPR.....	52
<b>FIGURA I. 16</b> (A) SIMULAÇÃO DAS EQUAÇÕES DE F-W (VERMELHO PONTILHADO) E AUTOCATÁLISE (PRETO CONTÍNUO) INDICANDO O PARÂMETRO RELATIVO A CONSTANTE DE VELOCIDADE DO DECAIMENTO EXPONENCIAL (VERDE PONTILHADO). (B) PRIMEIRA DERIVADA DO GRÁFICO EM (A), E (C) SEGUNDA DERIVADA DO GRÁFICO EM (A).....	55
<b>FIGURA I. 17</b> (A) AJUSTES FEITOS PARA O GRÁFICO DE DEGRADAÇÃO DE FENOL EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO PARA OS DADOS DA REAÇÃO CONDUZIDA EM pH 7 (AJUSTE AZUL) E EM pH 3 (AJUSTE VERMELHO) E (B) GRÁFICO DA DISPERSÃO DE RESÍDUOS DO AJUSTE FEITO COM A EQUAÇÃO PROPOSTA (AJUSTE AZUL) .....	56
<b>FIGURA I. 18</b> REAÇÃO DE DEGRADAÇÃO DO FENOL CATALISADA POR $\text{Fe}^{2+}$ -EDTA (LINHAS VERMELHAS) E $\text{Fe}^{3+}$ (LINHAS PRETAS).....	58
<b>FIGURA I. 19</b> (A) REAÇÃO DE DEGRADAÇÃO DE FENOL CATALISADA POR $\text{Fe}^{2+}$ AJUSTADA A UM PERFIL DE PRIMEIRA ORDEM E (B) CATÁLISE POR $\text{Fe}^{3+}$ AJUSTADA COM A EQUAÇÃO DE AUTOCATÁLISE. OS GRÁFICO INSERIDOS SÃO OS AJUSTES À EQUAÇÃO DE EYRING .....	59
<b>FIGURA I. 20</b> MONITORAMENTO DA ESPECIAÇÃO DE FERRO NA CATÁLISE POR FENTON (A) $\text{Fe}^{2+}$ E (B) $\text{Fe}^{3+}$ E POR FOTO-FENTON (C) $\text{Fe}^{2+}$ E (D) $\text{Fe}^{3+}$ .....	61
<b>FIGURA I. 21</b> ESPECTROS DE EPR MOSTRANDO A FORMAÇÃO DO ADUTO DMPO-OH OBTIDOS NA PRESENÇA DE ESPÉCIES INTERFERENTES PARA A REAÇÃO CATALISADA POR $\text{Fe}^{3+}$ NA PRESENÇA DE RADIAÇÃO .....	62
<b>FIGURA I. 22</b> MONITORAMENTO DO SINAL DE EPR REFERENTE AO SINAL DE DMPO-OH EM TEMPOS DISTINTOS DE REAÇÃO .....	63
<b>FIGURA I. 23</b> ESPECTRO DE EPR COM DMPO MOSTRANDO FORMAÇÃO DO RADICAL AZIDA NA REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO CATALISADA POR (A) $\text{Fe}^{2+}$ NA PRESENÇA E (B) NA AUSÊNCIA DE RADIAÇÃO .....	64
<b>FIGURA I. 24</b> REPRESENTAÇÃO DOS ACOPLAMENTOS HIPERFINOS POSSÍVEIS PARA O ADUTO DMPO- $\text{N}_3$ .....	65
<b>FIGURA I. 25</b> REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DE FENOL POR (A E B) FENTON E (C E D) FOTO-FENTON NA PRESENÇA DE AZIDA .....	66

<b>FIGURA I. 26</b> ESPECIAÇÃO DE FERRO NAS REAÇÕES DE FENTON E FOTO-FENTON CATALISADAS POR (A,C) $\text{Fe}^{2+}$ E (B,D) $\text{Fe}^{3+}$ NA PRESENÇA DE AZIDA .....	67
<b>FIGURA I. 27</b> PERFIL DE DECOMPOSIÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO EM (A E B) FENTON E (C E D) FOTO-FENTON NA PRESENÇA DE AZIDA .....	68
<b>FIGURA I. 28</b> DEGRADAÇÃO DE FENOL EM (A E B) FENTON E (C E D) FOTO-FENTON NA PRESENÇA DE CARBONATO .....	70
<b>FIGURA I. 29</b> ESPECIAÇÃO DE FERRO NAS REAÇÕES DE FENTON E FOTO-FENTON CATALISADAS POR (A, C) $\text{Fe}^{2+}$ E (B,D) $\text{Fe}^{3+}$ NA PRESENÇA DE BICARBONATO....	71
<b>FIGURA I. 30</b> PERFIL DE DECOMPOSIÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO EM (A E B) FENTON E (C E D) FOTO-FENTON NA PRESENÇA DE CARBONATO .....	72
<b>FIGURA I. 31</b> REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DE FENOL POR (A E B) FENTON E (C E D) FOTO-FENTON NA PRESENÇA DE IODETO E DE CLORETO .....	74
<b>FIGURA I. 32</b> ESPECIAÇÃO DE FERRO NAS REAÇÕES FENTON E FOTO-FENTON CATALISADAS POR (A,C) $\text{Fe}^{2+}$ E (B,D) $\text{Fe}^{3+}$ NA PRESENÇA DE CLORETO .....	75
<b>FIGURA I. 33</b> PERFIL DE DECOMPOSIÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO EM (A E B) FENTON E (C E D) FOTO-FENTON NA PRESENÇA DE CLORETO .....	76
<b>FIGURA I. 34</b> DEGRADAÇÃO DE FENOL POR FENTON CATALISADA POR $\text{Fe}^{2+}$ e $\text{Fe}^{3+}$ NA PRESENÇA DOS OXIDANTES DICROMATO E BROMATO .....	77
<b>FIGURA I. 35</b> ESPECIAÇÃO DE FERRO NAS REAÇÕES DE FENTON CATALISADAS POR (A) $\text{Fe}^{2+}$ E (B) $\text{Fe}^{3+}$ NA PRESENÇA DE BROMATO .....	78
<b>FIGURA I. 36</b> DECOMPOSIÇÃO DE FENOL NA PRESENÇA DOS OXIDANTES DICROMATO E BROMATO (AUSÊNCIA DOS REAGENTES DE FENTON) .....	80
<b>FIGURA I. 37</b> ESPECTRO DE EPR MOSTRANDO FORMAÇÃO DO RADICAL SULFITO NA REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO CATALISADA POR $\text{Fe}^{2+}$ NA PRESENÇA DO CAPTURADOR DE RADICAIS DMPO .....	81
<b>FIGURA I. 38</b> MONITORAMENTO DA (A) DEGRADAÇÃO DE FENOL por $\text{Fe}^{2+}$ E $\text{Fe}^{3+}$ E (B) DA DECOMPOSIÇÃO DE $\text{H}_2\text{O}_2$ NA PRESENÇA DE RADIAÇÃO E TBA .....	82
<b>FIGURA I. 39</b> ESPECIAÇÃO DE FERRO NAS REAÇÕES DE FOTO-FENTON CATALISADAS POR (A) $\text{Fe}^{2+}$ E (B) $\text{Fe}^{3+}$ NA PRESENÇA DE TBA .....	82
<b>FIGURA I. 40</b> MONITORAMENTO DO SINAL DE FORMAÇÃO DO RADICAL HIDROXILA NA PRESENÇA DE TBA EM DUAS DIFERENTES CONCENTRAÇÕES .....	83
<b>FIGURA I. 41</b> GRÁFICO DE BARRAS PARA COMPARAÇÃO DOS SINAIS DE DMPO-OH OBTIDOS PARA CATÁLISE COM (A) $\text{Fe}^{2+}$ E (B) $\text{Fe}^{3+}$ .....	84

<b>FIGURA I. 42</b> GRÁFICOS DE CONCENTRAÇÃO DE FENOL EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO PARA A CATÁLISE PROMOVIDA POR (A) $\text{Fe}^{2+}$ AJUSTADOS COM A EQUAÇÃO DE VELOCIDADE DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM E (B) $\text{Fe}^{3+}$ AJUSTADOS NA EQUAÇÃO DE AUTOCATÁLISE NA AUSÊNCIA DE RADIAÇÃO.....	85
<b>FIGURA I. 43</b> SEGUNDA DERIVADA DO AJUSTE PROPOSTO PARA A DEGRADAÇÃO DE FENOL POR FENTON CATALISADO POR $\text{Fe}^{3+}$ NA PRESENÇA DE ESPÉCIES INTERFERENTES NA AUSÊNCIA DE RADIAÇÃO .....	85
<b>FIGURA I. 44</b> GRÁFICOS DE CONCENTRAÇÃO DE FENOL EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO PARA A CATÁLISE PROMOVIDA POR (A) $\text{Fe}^{2+}$ AJUSTADOS COM A EQUAÇÃO DE VELOCIDADE DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM E (B) $\text{Fe}^{3+}$ AJUSTADOS NA EQUAÇÃO DE AUTOCATÁLISE NA PRESENÇA DE RADIAÇÃO (A LINHA UNINDO OS PONTOS DO PERFIL NA PRESENÇA DE IODETO É SOMENTE PARA GUIAR OS OLHOS).....	86
<b>FIGURA I. 45</b> SEGUNDA DERIVADA DO AJUSTE PROPOSTO PARA A DEGRADAÇÃO DE FENOL POR FENTON CATALISADO POR $\text{Fe}^{3+}$ NA PRESENÇA DE ESPÉCIES INTERFERENTES.....	87
<b>FIGURA I. 46</b> RELAÇÃO ENTRE POTENCIAL DE REAÇÃO COM O RADICAL HIDROXILA E AS CONSTANTES DE VELOCIDADE OBTIDAS PARA A DEGRADAÇÃO DO FENOL NA PRESENÇA DE ESPÉCIES INTERFERENTES .....	88
<b>FIGURA I. 47</b> VALORES DE AIC OBTIDOS PARA COMPARAÇÃO ENTRE OS MODELOS DE F-W E A EQUAÇÃO DE AUTOCATÁLISE, NAS REAÇÕES DE (A) FENTON E (B) FOTO-FENTON .....	90
<b>FIGURA I. 48</b> VALORES OBTIDOS PARA OS PARAMETROS $[\text{HO}]_0$ E $k_1$ NAS EQUAÇÕES DE AUTOCATÁLISE E DE F-W, RESPECTIVAMENTE, NAS REAÇÕES DE (A) FENTON E (B) FOTO-FENTON INICIADAS POR $\text{Fe}^{3+}$ .....	90
<b>FIGURA I. 49</b> DEGRADAÇÃO DE FENOL, NITROBENZENO, BENZENO E TOLUENO POR (A) FENTON $\text{Fe}^{2+}$ NA PRESENÇA DOS INTERFERENTES (B) CLORETO, (C) AZIDA, (D) DICROMATO, (E) BROMATO, (F) CARBONATO E (G) TBA .....	92
<b>FIGURA I. 50</b> MONITORAMENTO DA FORMAÇÃO DE RADICAIS OH POR EPR NA PRESENÇA DE $\text{Fe-SiO}_2$ , PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E DMPO EM pH 3 .....	95
<b>FIGURA I. 51</b> GRÁFICOS DE PARETO, QUE INDICA OS VALORES E A SIGNIFICÂNCIA DOS EFEITOS DE INTERAÇÃO DO PLANEJAMENTO FATORIAL DE (A) $\text{Fe-SiO}_2$ , (B) HEMATITA E (C) GOETHITA .....	97



<b>FIGURA I. 52</b> INTERPRETAÇÃO GEOMÉTRICA PARA OS EFEITOS DE INTERAÇÃO ENTRE $h\nu$ , pH E HQ PARA Fe-SiO <sub>2</sub> .....	98
<b>FIGURA I. 53</b> ESPECTROS DE EPR NA PRESENÇA DOS ÓXIDOS DE FERRO (A) ANTES DE SEREM SUBMETIDOS ÀS CONDIÇÕES INDICADAS PELO PLANEJAMENTO FATORIAL E (B) APÓS TEREM SIDO SUBMETIDOS À ESSAS CONDIÇÕES .....	99
<b>FIGURA I. 54</b> COMPARAÇÃO ENTRE AS INTENSIDADES DO SINAL DE DMPO-OH NOS DIFERENTES EXPERIMENTOS CONDUZIDOS COM OS ÓXIDOS DE FERRO ..	99

## **CAPÍTULO II:**

<b>FIGURA II. 1</b> POSSÍVEIS ROTAS DE INATIVAÇÃO DE <i>E. coli</i> E MS <sub>2</sub> PELA AÇÃO DA RADIAÇÃO SOLAR.....	105
<b>FIGURA II. 2</b> INATIVAÇÃO DA <i>E.coli</i> A 60 °C EM DIFERENTES IRRADIÂNCIAS .	113
<b>FIGURA II. 3</b> GRÁFICOS DE BARRAS COMPARANDO OS DIFERENTES PARÂMETROS OBTIDOS COM O AJUSTE A EQUAÇÃO DE GEERAERD AO CONJUNTO DE DADOS 1 .....	113
<b>FIGURA II. 4.</b> DADOS MOSTRANDO DUAS DIFERENTES TENDÊNCIAS AJUSTADAS COM A EQUAÇÃO DE GEERAERD .....	115
<b>FIGURA II. 5</b> GRÁFICOS DA SEGUNDA DERIVADA DO AJUSTE DA EQ. DE GEERAERD PARA O CONJUNTO DE DADOS 1 A 800 W m <sup>-2</sup> EM (A) 20, (B) 30 E (C) 50 °C .....	116
<b>FIGURA II. 6</b> INATIVAÇÃO DE <i>E. coli</i> A 40 °C NA IRRADIÂNCIA DE (A) 800 W m <sup>-2</sup> E (B) 1200 W m <sup>-2</sup> .....	116
<b>FIGURA II. 7</b> GRÁFICOS RELACIONANDO TEMPERATURA E CONSTANTE DE VELOCIDADE PARA O CONJUNTO DE DADOS 1.....	117
<b>FIGURA II. 8</b> GRÁFICO DE BARRAS DOS PARÂMETROS OBTIDOS COM O AJUSTE DO CONJUNTO DE DADOS 1 AO MODELO SHMT.....	119
<b>FIGURA II. 9</b> GRÁFICOS DE BARRAS DOS PARÂMETROS OBTIDOS PARA O CONJUNTO DE DADOS 1 COM O MODELO LQ.....	123
<b>FIGURA II. 10</b> COMPARAÇÃO ENTRE AJUSTES FEITOS COM O MODELO LQ NAS DUAS DIFERENTES IRRADIÂNCIAS ESTUDADAS NO CONJUNTO DE DADOS 1..	123
<b>FIGURA II. 11</b> COMPARAÇÃO DOS VALORES DE AIC OBTIDOS PARA OS TRÊS MODELOS ESTUDADOS NO CONJUNTO DE DADOS 1.....	124

<b>FIGURA II. 12</b> PERFIL DE INATIVAÇÃO DE E.COLI EM ÁGUA DO LAGO POR (A) SODIS E FOTO-FENTON NA RAZÃO FE II: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (B)(D)(F) 0,5:5 ppm E (C)(E)(G) 1:10 ppm AJUSTADOS A EQUAÇÃO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM EM DIFERENTES IRRADIÂNCIAS .....	124
<b>FIGURA II. 13</b> CONSTANTES DE VELOCIDADE OBTIDAS DO AJUSTE DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM PARA (A) SODIS E FOTO-FENTON NA IRRADIÂNCIA (B) 400 (C) 800 E (D) 1200 W m <sup>-2</sup> .....	126
<b>FIGURA II. 14</b> GRÁFICOS DE ARRHENIUS PARA OS DADOS DE (A) SODIS (B) E (C) FOTO-FENTON EM DIFERENTES IRRADIÂNCIAS .....	127

## ANEXOS:

<b>FIGURA A 1.</b> CARACTERIZAÇÃO DA EMISSÃO DA LÂMPADA E DA ABSORÇÃO DOS MATERIAIS DE VIDRO EMPREGADOS NOS ESTUDOS DE FOTO-FENTON ..	140
<b>FIGURA A 2.</b> MEDIDAS DA INTENSIDADE DE RADIAÇÃO EM FUNÇÃO DA DISTÂNCIA DA LÂMPADA EMPREGADA NOS ESTUDOS DE FOTO-FENTON (AS LINHAS UNINDO OS PONTOS SÃO PARA GUIAR OS OLHOS) .....	141
<b>FIGURA A 3.</b> FOTÓLISE DO FENOL .....	141
<b>FIGURA A 4.</b> CROMATOGRAMAS E CURVA ANALÍTICA PARA A DETERMINAÇÃO DE FENOL .....	142
<b>FIGURA A 5.</b> CROMATOGRAMAS E CURVAS ANALÍTICAS SIMULTÂNEAS DE FENOL, NITROBENZENO, BENZENO E TOLUENO EM CONCENTRAÇÃO DE 1 Á 10 mg L <sup>-1</sup> .....	142
<b>FIGURA A 6.</b> ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO ÍON PEROXOVANÁDIO (INSERT CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO) .....	143
<b>FIGURA A 7.</b> ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO COMPLEXO FORMADO ENTRE Fe(II) E ORTOFENANTROLINA (INSERT CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DE Fe(II)) .....	144
<b>FIGURA A 8.</b> ESPECTRO DE RMN-H DA SOLUÇÃO PADRÃO DE DMPO .....	145
<b>FIGURA A 9.</b> AJUSTES FEITOS COM A EQUAÇÃO DE GEERAERD .....	149
<b>FIGURA A 10.</b> AJUSTES FEITOS COM A EQUAÇÃO DO MODELO SHMT .....	153
<b>FIGURA A 11.</b> AJUSTES FEITOS COM A EQUAÇÃO DO MODELO LQ .....	157

## LISTA DE TABELAS

### CAPÍTULO I:

<b>TABELA I. 1</b> VALORES DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM OBTIDOS PARA DEGRADAÇÃO DE UM CORANTE MODELO EM DIFERENTES PH NA PRESENÇA DO COMPLEXANTE EDTA.....	50
<b>TABELA I. 2</b> PARÂMETROS OBTIDOS COM O AJUSTE ÀS EQUAÇÕES NÃO LINEARES DE F-W E AUTOCATÁLISE I.54 AOS DADOS DE DEGRADAÇÃO DE FENOL EM (A) PH 3 COM $\text{Fe}^{3+}$ E (B) $\text{Fe}^{2+}$ -EDTA EM pH 7 .....	57
<b>TABELA I. 3</b> VALORES OBTIDOS PARA AS CONSTANTES DE VELOCIDADE E OS COEFICIENTES DE REGRESSÃO OBTIDOS POR MEIO DOS AJUSTES DESCRITOS ANTERIORMENTE, E PARÂMETROS TERMODINÂMICOS OBTIDOS COM A EQUAÇÃO DE EYRING .....	60
<b>TABELA I. 4</b> VALORES DAS CONSTANTES CINÉTICAS OBSERVADAS NAS REAÇÕES CATALISADAS POR $\text{Fe}^{2+}$ e $\text{Fe}^{3+}$ NA PRESENÇA DE AZIDA.....	67
<b>TABELA I. 5</b> VALORES PARA AS CONSTANTES DE VELOCIDADE DAS REAÇÕES DE FENTON E FOTO-FENTON NA PRESENÇA DE CARBONATO.....	70
<b>TABELA I. 6</b> VALORES PARA AS CONSTANTES DE VELOCIDADE DAS REAÇÕES DE FENTON E FOTO-FENTON NA PRESENÇA DE CLORETO .....	74
<b>TABELA I. 7</b> VALORES PARA AS CONSTANTES DE VELOCIDADE DAS REAÇÕES DE FENTON E FOTO-FENTON NA PRESENÇA DE BROMATO .....	78
<b>TABELA I. 8</b> FENTON: PARÂMETROS OBTIDOS AJUSTANDO A EQUAÇÃO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM ( $\text{Fe}^{2+}$ ) E A EQUAÇÃO DE AUTOCATÁLISE ( $\text{Fe}^{3+}$ ) NOS DADOS DE CONSUMO DE FENOL EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO NA PRESENÇA DE ESPÉCIES INTERFERENTES.....	84
<b>TABELA I. 9</b> FOTO-FENTON: PARÂMETROS OBTIDOS AJUSTANDO A EQUAÇÃO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM ( $\text{Fe}^{2+}$ ) E A EQUAÇÃO DE AUTOCATÁLISE ( $\text{Fe}^{3+}$ ) NOS DADOS DE CONSUMO DE FENOL EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO NA PRESENÇA DE ESPÉCIES INTERFERENTES.....	86
<b>TABELA I. 10</b> SEMI REAÇÕES E POTENCIAL PADRÃO DE REDUÇÃO DE ALGUNS DOS INTERFERENTES TESTADOS NAS REAÇÕES DE FENTON.....	88
<b>TABELA I. 11</b> RELAÇÃO ENTRE RADICAIS SUBSTITUINTES e CONSTANTES DE GRUPO.....	91

<b>TABELA I. 12</b> CONSTANTES DE VELOCIDADE DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM PARA A DEGRADAÇÃO DE FENOL E NITROBENZENO POR PROCESSOS FENTON ( $\text{Fe}^{2+}$ ) NA PRESENÇA DE ESPÉCIES INTERFERENTES .....	93
<b>TABELA I. 13</b> MATRIZ UTILIZADA PARA CONSTRUÇÃO DO PLANEJAMENTO FATORIAL 24 EMPREGADO PARA AVALIAR AS CONDIÇÕES EM QUE ÓXIDOS DE FERRO LIXIVIAM FERRO SOLÚVEL.....	95
<b>TABELA I. 14</b> RESPOSTAS OBTIDAS EM TERMOS DA CONCENTRAÇÃO DE FERRO LIXIVIADO ( $\text{mg L}^{-1}$ ), SENDO AS MAIORES RESPOSTAS DESTACADAS EM VERDE .....	95

## **CAPÍTULO II:**

<b>TABELA II. 1</b> . DADOS EMPREGADOS NOS AJUSTES DA INATIVAÇÃO DE <i>E.coli</i> .....	111
<b>TABELA II. 2</b> PARÂMETROS OBTIDOS COM AJUSTES DO CONJUNTO DE DADOS 1 À EQUAÇÃO DE GEERAERD - II.5 .....	114
<b>TABELA II. 3</b> PARÂMETROS OBTIDOS COM AJUSTES DO CONJUNTO DE DADOS 1 NA IRRADIÂNCIA DE $800 \text{ W m}^{-2}$ À EQUAÇÃO SHMT - II.9 .....	117
<b>TABELA II. 4</b> PARÂMETROS OBTIDOS COM AJUSTES DO CONJUNTO DE DADOS 1 NA IRRADIÂNCIA DE $800 \text{ W m}^{-2}$ À EQUAÇÃO LQ - II.....	120
<b>TABELA II. 5</b> VALORES OBTIDOS PARA OS PARÂMETROS ALFA E V .....	121
<b>TABELA II. 6</b> VALORES DE ENERGIA DE ATIVAÇÃO E CONSTANTE DE ARRHENIUS OBTIDOS PARA A INATIVAÇÃO DE <i>E.coli</i> POR DESINFECÇÃO SOLAR E POR FOTO-FENTON EM DIFERENTES IRRADIÂNCIAS.....	128

## **ANEXOS:**

<b>TABELA A. 1</b> PARÂMETROS DE MÉRITO OBTIDOS PARA AS CURVAS DE CALIBRAÇÃO DE FENOL OBTIDAS POR CROMATOGRAFIA EM FASE LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA .....	142
<b>TABELA A. 2</b> FIGURAS DE MÉRITO DAS CURVAS SIMULTÂNEAS DE FENOL, NITROBENZENO, BENZENO E TOLUENO .....	143
<b>TABELA A. 3</b> PARÂMETROS DE MÉRITO OBTIDOS PARA AS CURVAS DE CALIBRAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO OBTIDAS POR MÉTODO COLORIMÉTRICO .....	143



**TABELA A. 4** PARÂMETROS DE MÉRITO OBTIDOS PARA AS CURVAS DE CALIBRAÇÃO DE FERRO SOLÚVEL OBTIDAS POR MÉTODO COLORIMÉTRICO 144

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIC – Critério de Informação de Akaike (*Akaike Information Criterion*)

DAD – Detector de arranjo de diodos (*Diode Array Detector*)

DMPO – N-óxido 5,5-Dimetil-1-pirrolina

DMPO-X – Aduto formado entre DMPO e qualquer radical “X”

EDTA – Ácido etilenodiaminotetracético

EPR – Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (*Electron Paramagnetic Resonance*)

F-W – Finke e Watzky

HPLC – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (*High Performance Liquid Chromatography*)

HQ – Hidroquinona

LB – Luria Bertani

LOD – Limite de Detecção

LOQ – Limite de Quantificação

LQ – Quadrático Linear (*Linear Quadratic*)

N – número de células viáveis

P.M. – Ponto médio

POAs – Processos de Oxidação Avançados

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

S – Taxa de sobrevivência ( $N/N_0$ )

SL – Período de indução ou comprimento do ombro observado nos gráficos de inativação bacteriana (*Shoulder length*)

SHMT – Único Hit e Múltiplos Alvos (*Single Hit Multi Target*)

SoDis – Desinfecção Solar (*Solar Disinfection*)

TBA – Terc-butil álcool

UFC – Unidade Formadora de Colônias

## LISTA DE SÍMBOLOS

$A_X$  – Constante de Acoplamento Hiperfino com qualquer átomo “X”

$[A]_0$  e  $[A]_t$  – Concentração da espécie que é degradada segundo a equação de F-W no tempo 0 no tempo t

$[F]_0$  e  $[F]_t$  – Concentração de fenol no tempo 0 e t

$R^2$  – Coeficiente de Determinação

$h\nu$  – Radiação

$[HO]$  – Concentração de radicais hidroxila

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO GERAL .....</b>	<b>22</b>
Capítulo I: Investigação do mecanismo de Fenton homogêneo na presença de espécies interferentes e sequestrantes .....	23
<b>I. 1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>24</b>
<b>I. 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>25</b>
<b>2.1. Uma breve história do Fenton .....</b>	<b>25</b>
<b>2.2 Interferentes de reação .....</b>	<b>30</b>
<b>2.3 Estudo dos mecanismos das reações de Fenton.....</b>	<b>34</b>
<b>2.4 Métodos de identificação e quantificação de radicais hidroxila .....</b>	<b>35</b>
2.4.1 <i>Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica .....</i>	<i>35</i>
2.4.2 <i>Uso de espécies sequestrantes .....</i>	<i>39</i>
<b>2.5 Perfis não usuais em reações de Fenton .....</b>	<b>41</b>
<b>2.6 Autocatálise e o mecanismo de Finke e Watzky.....</b>	<b>42</b>
<b>I. 3 OBJETIVOS .....</b>	<b>45</b>
<b>I. 4 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>45</b>
<b>4.1 Reagentes .....</b>	<b>45</b>
<b>4.2 Estudos de degradação .....</b>	<b>45</b>
<b>4.3 Controle analítico .....</b>	<b>47</b>
4.3.1 <i>Análises por cromatografia em fase líquida de alta eficiência (HPLC) .....</i>	<i>47</i>
4.3.2 <i>Monitoramento de peróxido de hidrogênio residual e especiação de ferro por colorimetria .....</i>	<i>48</i>
4.3.3 <i>Monitoramento da formação de radicais por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR).....</i>	<i>49</i>
<b>I. 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>50</b>
<b>5.1 Estudos preliminares da degradação de fenol.....</b>	<b>50</b>
<b>5.2 Proposta de um mecanismo de reação autocatalítico para ajuste do perfil de degradação de fenol via <math>\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2</math>.....</b>	<b>52</b>



<b>5.3</b>	<b>Estudo da reação de Fenton (<math>\text{Fe}^{2+}</math> e <math>\text{Fe}^{3+}</math>) em diferentes temperaturas</b>	58
<b>5.4</b>	<b>Avaliação de espécies interferentes e sequestrantes na degradação de fenol: monitoramento da formação de espécies radicalares, da decomposição do <math>\text{H}_2\text{O}_2</math> e da especiação do ferro</b>	61
5.4.1	<i>Azida (<math>\text{N}_3^-</math>):</i>	63
5.4.2	<i>Carbonato:</i>	69
5.4.3	<i>Halogênios: Cloreto e Iodeto</i>	72
5.4.4	<i>Oxidantes: Dicromato e bromato</i>	76
5.4.5	<i>Redutor: Bissulfito</i>	80
5.4.6	<i>Terc-butil álcool (TBA):</i>	81
<b>5.5</b>	<b>Síntese dos resultados e comparação entre interferentes/sequestrantes</b>	83
<b>5.6</b>	<b>Comparação entre os modelos utilizados para ajuste dos perfis sigmoidais</b>	88
<b>5.7</b>	<b>Degradação simultânea de fenol e outros derivados de benzeno</b>	90
<b>5.8</b>	<b>Avaliação da influência de espécies redutoras, da incidência de radiação, da presença de <math>\text{H}_2\text{O}_2</math> e do pH na formação de radicais OH a partir da decomposição do <math>\text{H}_2\text{O}_2</math> por óxidos de ferro</b>	94
<b>I. 6</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	100
Capítulo II: Investigação dos mecanismos das reações de Fenton e da desinfecção solar na inativação da bactéria <i>E. coli</i>		102
<b>II 1.</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	103
<b>II 2.</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	104
2.1	<b>A relação entre Fenton e a Desinfecção Solar</b>	104
2.2	<b>Investigação dos mecanismos cinéticos aplicados para inativação bacteriana e teorias de desinfecção aplicadas a tratamento de água assistidos por radiação</b>	105
<b>II 3.</b>	<b>OBJETIVOS</b>	110
<b>II 4.</b>	<b>MÉTODOS</b>	110
4.1	<b>Conjuntos de dados</b>	110
4.2	<b>Preparo das suspensões de E.coli e experimentos de inativação</b>	111

4.3	Ajustes cinéticos .....	112
II 5.	RESULTADOS .....	112
5.1	Conjunto de dados 1 – SoDis .....	112
5.1.1	Ajuste à equação de Geeraerd.....	112
5.1.2	Ajuste ao modelo de único hit e múltiplos alvos: Single-Hit Multi-Target (SHMT) .....	117
5.1.3	Ajuste ao modelo quadrático linear (LQ).....	119
5.2	Conjunto de dados 2: SoDis e foto-Fenton em água de lago .....	124
II 6.	CONCLUSÃO.....	128
	CONCLUSÃO GERAL .....	130
	REFERÊNCIAS .....	131
	ANEXOS.....	140

## INTRODUÇÃO GERAL

A necessidade de alternativas para o tratamento da água tem ficado evidente em função do crescente número de contaminantes de preocupação emergente encontrados em matrizes ambientais. Os Processos de Oxidação Avançados (POAs) surgiram como uma opção para a efetiva degradação dessas espécies, sendo fundamentados na formação de espécies radicalares altamente oxidantes. Dentre os diversos POAs existentes tem destaque os processos Fenton, os quais fundamentam-se na geração de radicais oxidantes pela decomposição do peróxido de hidrogênio catalisada por espécies de ferro. Nos últimos anos, o processo Fenton têm permitido a degradação de inúmeras espécies poluentes de relevância, além de também terem sido aplicados com sucesso para remoção de micro-organismos presentes na água.

Entretanto, as equações cinéticas que auxiliam na elucidação dos mecanismos de reação dos processos Fenton são pouco discutidas na literatura, havendo diversos questionamentos que devem ser melhor explorados. O entendimento desses mecanismos propicia meios para otimização das reações, podendo aumentar a remoção dos substratos e a aplicabilidade destes processos.

Com base no exposto anteriormente, este trabalho visa o estudo dos mecanismos da reação de Fenton em duas de suas mais relevantes aplicações ambientais: na degradação de compostos orgânicos e na desinfecção da água. Para tanto, este manuscrito foi dividido em dois capítulos. O primeiro capítulo trata da investigação da reação de Fenton para degradação de fenol e de compostos aromáticos, na presença de espécies sequestrantes de radicais e interferentes de reação. O segundo capítulo traz a aplicação da reação de Fenton para inativação da bactéria *E. coli*, objetivando o estudo dos mecanismos envolvidos neste processo. Devido a significativa atuação da radiação na inativação dos micro-organismos, o segundo capítulo trata também da desinfecção solar (SoDis) como base para o desenvolvimento de possíveis mecanismos para a reação de Fenton.

## Capítulo I: Investigação do mecanismo de Fenton homogêneo na presença de espécies interferentes e sequestrantes

## I.1 INTRODUÇÃO

A eficiência dos processos Fenton na remoção de espécies poluentes é amplamente aceita na comunidade científica, embora o mecanismo de formação dos radicais ainda não tenha sido completamente elucidado, principalmente quando na presença de espécies interferentes. Diversos autores têm tentado elucidar esses mecanismos, que, de maneira geral, são influenciados pelo substrato de degradação, pH e pelo catalisador empregado nas reações. As diferenças nas estruturas químicas dos substratos de degradação ocasionam ainda diferentes comportamentos frente a reações de Fenton, o que faz com que seu mecanismo de atuação seja complexo.

Outro ponto debatido na literatura diz respeito a formação e contribuição das espécies radicalares geradas nas reações de Fenton. Como forma de monitorar essas espécies, é cada vez mais comum o uso de métodos que empregam espécies sequestrantes e interferentes. Sequestrantes de radicais são compostos que reagem especificamente com determinada espécie radicalar, suprimindo seu efeito na degradação do substrato. Espécies interferentes são espécies que podem estar presentes no meio reacional, que reagem com os radicais para formação de outras espécies radicalares com potencial par reagir com o substrato. Uma das técnicas mais confiáveis para este propósito é a espectrometria de ressonância paramagnética eletrônica. Apesar de muito conhecida, estudos aprofundados utilizando esta técnica na presença de interferentes em sistemas Fenton são poucos descritos na literatura.

Além da formação das espécies radicalares, outra questão ainda pouco debatida na literatura são as equações cinéticas empregadas para ajuste dos perfis de degradação dos substratos. Na maioria das reações de Fenton o perfil se adequa a um decaimento exponencial simples, no mecanismo chamado de pseudo-primeira ordem, que é justificado pelo excesso de radicais formados no meio. Entretanto, é cada vez mais comum a descrição de reações que não podem ser ajustadas por este mecanismo. Ajustes cinéticos e proposições de equações para ajustar o perfil da reação de Fenton em situações no qual este se afasta do convencional devem portanto ser estudados.

Considerando o exposto acima, este trabalho visa o entendimento dos mecanismos das reações de Fenton, avaliando a influência da estrutura do substrato e da presença de interferentes e sequestrantes nestas reações. Para tanto, estudos da degradação de fenol e de compostos aromáticos com estruturas semelhantes ao fenol, foram investigados em diversas condições, a fim de se tentar estabelecer uma rota precisa para a formação dos radicais e para a participação dos mesmos nas reações.

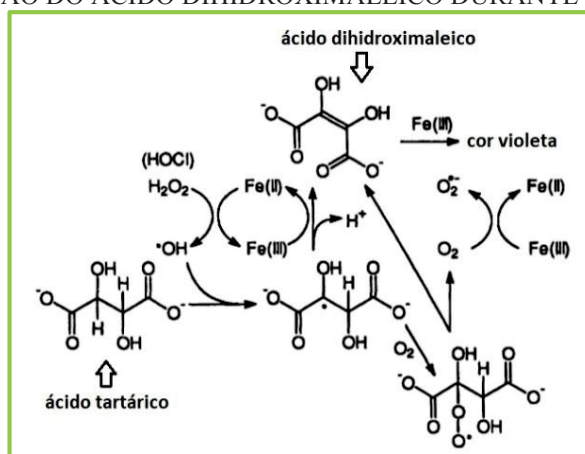
## I.2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Uma breve história do Fenton

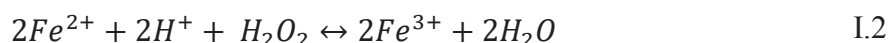
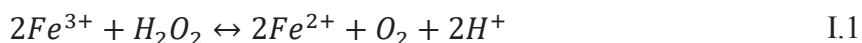
A reação de Fenton foi descrita pela primeira vez em 1894 por Henry John Horstman Fenton, que estudava a reação entre sulfato ferroso, peróxido de hidrogênio e ácido tartárico. Fenton visava a obtenção de um método para identificação deste ácido, uma vez que a mistura destes reagentes após adição de base gerava uma coloração violeta característica. Já nesta época, o autor percebeu que a substituição do sulfato ferroso por sulfato férrico impossibilitava o aparecimento da coloração violeta (FENTON, 1894).

Hoje sabemos que a coloração violeta é decorrente da formação de um complexo entre o ferro e o produto de oxidação do ácido tartárico, o ácido dihidroximaleico. A fórmula molecular deste ácido foi estabelecida por Fenton em 1894 e a estrutura do complexo foi deduzida dois anos depois (Figura I.1) (WARDMAN; CANDEIAS, 1996).

**FIGURA I. 1** FORMAÇÃO DO ÁCIDO DIHIDROXIMALEICO DURANTE A REAÇÃO DE FENTON



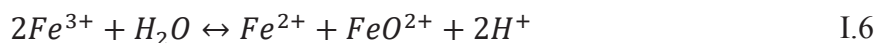
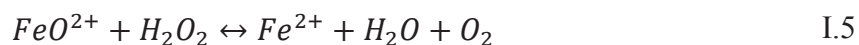
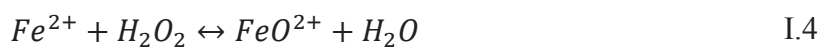
Em 1920, Von Bertalan propôs uma lei de velocidade para explicar a decomposição do peróxido de hidrogênio por íons férricos. O autor empregou soluções ácidas para evitar a precipitação dos íons férricos na forma de oxo-hidróxidos. Von Bertalan foi um dos primeiros autores a observar a conversão entre as espécies  $Fe^{3+}$  e  $Fe^{2+}$  durante a decomposição do peróxido de hidrogênio e a propor um mecanismo para esta conversão (reações (I.1) e (I.2)). O mecanismo proposto por Von Bertalan supunha que a taxa de decomposição do peróxido de hidrogênio em meio ácido dependia da concentração de ferro total presente no meio, conforme descreve a Equação (I.3) para a catálise iniciada por  $Fe^{2+}$  (VON BERTALAN, 1920).



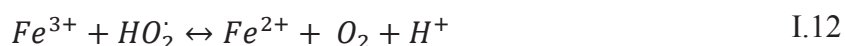
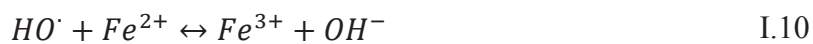
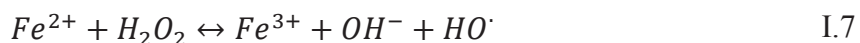


$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k[H_2O_2] \frac{[Fe^{2+}]}{[H^+]} \quad I.3$$

Em 1932, Bray e Gorin propuseram um mecanismo descrevendo uma reação em cadeia com a participação de espécies de  $Fe^{4+}$  na forma do óxido ferril (BRAY; GORIN, 1932). Bray e Gorin não foram os primeiros a propor a formação de espécies de ferro com valência elevada durante a decomposição do  $H_2O_2$ . Em 1910 Manchot já havia proposto a formação de  $Fe^{4+}$  e até mesmo de  $Fe^{5+}$ , sendo este um dos primeiros mecanismos propostos para a reação de Fenton. A formação de espécies de ferro com elevada valência continua a ser proposta, principalmente em sistemas altamente estabilizados por complexantes e porfirinas (LEE *et al.*, 2013).

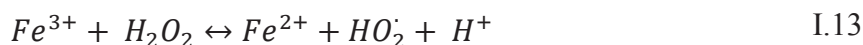


Foram Haber e Weiss os primeiros a propor a formação do radical hidroxila, em 1934. Os autores também estudaram a participação das espécies férricas na reação e propuseram o mecanismo apresentado nas reações de I.7 a I.12 (HABER; WEISS, 1934). De acordo com estes autores, a etapa determinante da velocidade da reação catalisada por  $Fe^{3+}$  seria a Reação I.11. Eles também propuseram que o radical hidroperoxila ( $HO_2^{\cdot}$ ) seria consumido por reações paralelas, tais como a reação (12), e que a taxa de decomposição do peróxido de hidrogênio poderia ser definida conforme o proposto por Von Bertalan (Equação (3)).

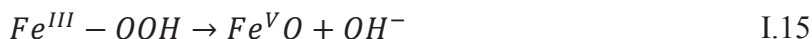


Em 1950, Barb, Baxandale, Geoge e Hargrave deram um importante passo na compreensão do mecanismo de decomposição de peróxido de hidrogênio catalisada por íons férricos. Assumindo uma analogia entre o  $Fe^{3+}$  e outros metais trivalentes, como o  $Co^{3+}$ , os autores propuseram que o  $H_2O_2$  reagiria com o  $Fe^{3+}$  em duas etapas sucessivas de

transferência de elétrons (Reações (I.13) e (I.14)). O radical hidroperoxila seria então um intermediário deste processo. O conjunto de equações proposto por estes autores é até hoje empregado para descrever as reações de Fenton (BARB *et al.*, 1951).



Em 1958, Kremer e Stein (KREMER; STEIN, 1959) propuseram a formação de um complexo entre  $HO_2^-$  e o  $Fe^{3+}$ . Nos anos que seguiram esta publicação, a formação deste complexo foi bastante estudada, e as seguintes reações de decomposição podem ser encontradas na literatura (ILLÉS *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2015). Nestas reações, a formação de espécies de ferro com valência elevada como Fe (V) e (IV) é discutida, sendo que a maior parte dos autores considera a formação de Fe (IV) mais provável, ainda que as estruturas dos compostos não sejam elucidadas.



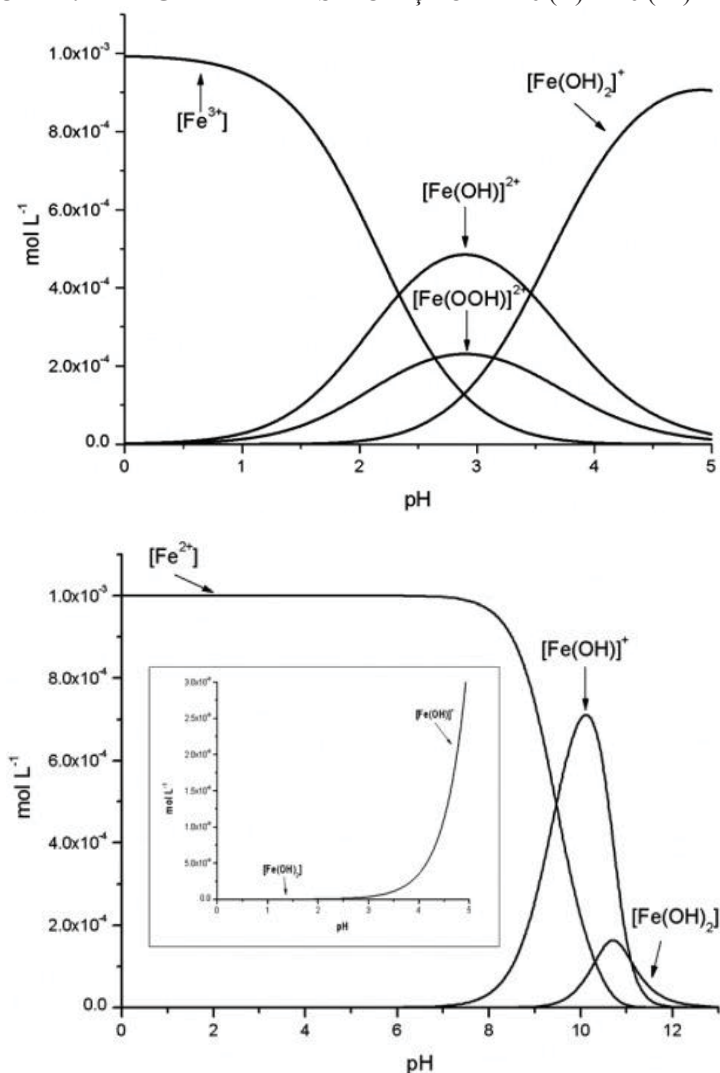
É importante destacar que, até então, as reações de Fenton eram utilizadas em rotas de síntese orgânica, como forma de obtenção de polímeros e de oxidação de compostos orgânicos (MEDALIA; KOLTHOFF, 1949). O uso das reações de Fenton como via para degradação de contaminantes começou em laboratórios acadêmicos apenas em meados de 1990 (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006).

Desde então, diversas considerações têm sido feitas a respeito dos mecanismos de degradação via processos Fenton. Uma delas diz respeito à faixa de pH ótima na qual as reações de Fenton homogêneas, isto é, aquelas catalisadas por espécies de ferro solúveis, acontecem. É aceito que estas reações ocorrem com maior eficiência em pH próximo a 2,8, pois em pH inferior a 2,5 a alta concentração de íons  $H^+$  promove a protonação do  $H_2O_2$ , gerando o íon oxônio ( $H_3O_2^+$ ), de menor reatividade; enquanto que em pH superior a 3,0 o  $Fe(II)$  é precipitado na forma de hidróxido, o que também diminui a eficiência do processo (NIDHEESH; GANDHIMATHI, 2012).

Desconsiderando-se o efeito do pH na estrutura dos substratos submetidos a degradação, observa-se que grande parte da eficiência dos processos Fenton é associada à especiação de ferro, que mostra a formação de espécies menos ativas em pH superior a 4, usualmente óxidos e hidróxidos de menor solubilidade e menor eficiência na decomposição do peróxido de hidrogênio (SALGADO *et al.*, 2013). O diagrama de especiação da Figura I.

2 retrata a substituição dos ligantes aquo do centro metálico de ferro em decorrência do aumento do pH.

**FIGURA I. 2** DIAGRAMA DE ESPECIAÇÃO DE Fe (II) E Fe (III)\*



(FONTE: SALGADO *ET AL.*, 2013)

\*  $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ;  $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+} = [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ ;  $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+ = [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$ ;  $[\text{Fe}(\text{OOH})_2]^+ = [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OOH})_2]^+$ ;  $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ;  $[\text{Fe}(\text{OH})]^+ = [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+$ ;  $[\text{Fe}(\text{OH})_2] = [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{2+}$ .

Com o objetivo de ampliar a faixa de pH favorável para as reações, diversos autores têm recorrido ao uso de catalisadores heterogêneos ou de formas complexadas de ferro, que permitem a catálise de decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  em pH próximo à neutralidade. Os óxidos de ferro são os catalisadores heterogêneos mais empregados em reações de Fenton (FONTECHA-CÁMARA *et al.*, 2016; MIRZAEI *et al.*, 2017). Ainda assim, a literatura traz algumas controvérsias relacionadas com o uso destes materiais, tais como a contribuição do

ferro lixiviado para decomposição do  $H_2O_2$  e as espécies ativas geradas no processo (NAVALON; ALVARO; GARCIA, 2010; SOON; HAMEED, 2011).

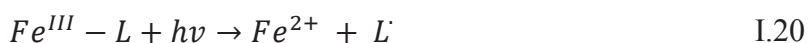
Outro fator capaz de alterar a eficiência de degradação nos processos Fenton é a concentração de  $H_2O_2$ , sendo que a eficiência em geral aumenta conforme a concentração de  $H_2O_2$  também aumenta, atingindo um valor máximo. Acima desse valor, a elevada concentração de peróxido favorece a recombinação dos radicais, desfavorecendo a degradação dos contaminantes (NIDHEESH; GANDHIMATHI, 2012; ORTIZ DE LA PLATA; ALFANO; CASSANO, 2010; SOON; HAMEED, 2011).

Reações baseadas no processo Fenton foram empregadas com sucesso na degradação de efluentes reais, provenientes da indústria farmacêutica, papelreira, petroquímica e têxtil (BAUTISTA *et al.*, 2008; TAMBOSI *et al.*, 2006). A aplicação para remoção de corantes é sem dúvida a mais estudada, em decorrência da facilidade com que as reações de Fenton promovem a remoção da coloração dos efluentes (ARAUJO *et al.*, 2011; PINTO *et al.*, 2012). A aplicação destas reações no tratamento de solos contaminados é também bastante comum na literatura (HUANG *et al.*, 2017; ROMERO *et al.*, 2011).

A potencial aplicabilidade das reações de Fenton em sistemas reais de tratamento de efluentes é decorrente do aumento na velocidade de reação e na mineralização dos contaminantes promovida pela incidência de radiação. Ao incidir em uma solução contendo íons férricos, a radiação UV/Vis é capaz de foto-reduzir esta espécie, formando  $Fe^{2+}$  e um equivalente de radical hidroxila, conforme as reações a seguir. Nestas condições, as reações passam a ser denominadas de foto-Fenton (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006).



As espécies  $[Fe(OH)^{2+}]$  e  $[Fe(H_2O)^{3+}]$  representadas nas reações acima são consideradas as mais fotoativas nas reações de Fenton, sendo formadas no pH ideal para as reações, próximo a 2,8. Acima deste pH, as espécies presentes são menos fotoativas, além de ocorrer a precipitação de ferro conforme mencionado anteriormente. Visando a aplicação em pH distante do ideal para as reações, agentes complexantes são geralmente empregados (KLAMERTH *et al.*, 2011). Nestas condições, o mecanismo envolvido requer que o complexo formado seja capaz de absorver radiação, transferindo um elétron do ligante para o  $Fe^{3+}$ , conforme a reação a seguir:



Rodrigues-Silva e colaboradores (2013) investigaram a degradação do agente bactericida flumequina por processo Fenton e foto-Fenton. Os autores observaram uma rápida degradação da flumequina por processo Fenton nos 15 primeiros minutos de reação, sendo que após esse período a reação atingiu o equilíbrio. Com o processo foto-Fenton, a reação ocorreu rapidamente nos primeiros 15 minutos, e lentamente a partir do término dessa primeira etapa. Com o processo foto-Fenton a concentração da flumequina sofreu redução de 86% após 15 minutos de tratamento, enquanto que para o processo Fenton a redução observada foi de 40 % (RODRIGUES-SILVA *et al.*, 2013).

A degradação de compostos derivados do benzeno tem sido amplamente avaliada via processos avançados de oxidação, em decorrência da presença destas espécies em diversos efluentes, principalmente devido à contaminação por derivados de petróleo, e como resultado da degradação de pesticidas, fármacos, corantes, e outros substratos de relevância ambiental (ESPLUGAS *et al.*, 2002; MIJANGOS; VARONA; VILLOTA, 2006; BRITTO e RANGEL, 2008; BOUGHELOUM e MESSALHI, 2008).

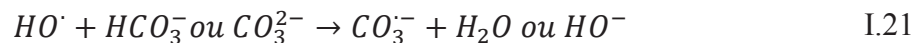
Dentre estas espécies, o fenol é um substrato muito utilizado como modelo, sendo que os mecanismos de degradação via processos avançados de oxidação reportados na literatura consideram o radical  $\cdot\text{OH}$  como principal espécie oxidante. Os principais subprodutos de degradação *via* adição de  $\cdot\text{OH}$  identificados durante os processos são a hidroquinona, o catecol e o resorcinol (MIJANGOS; VARONA; VILLOTA, 2006; BRITTO e RANGEL, 2008).

Além destes subprodutos, alguns autores, como Mijangos e colaboradores (2006), constataram o surgimento de subprodutos coloridos resultantes da condensação do anel aromático, denominadas quinidronas. Segundo estes autores, quanto menor a capacidade oxidativa do sistema reacional maior a probabilidade de formação de quinidronas.

## 2.2 Interferentes de reação

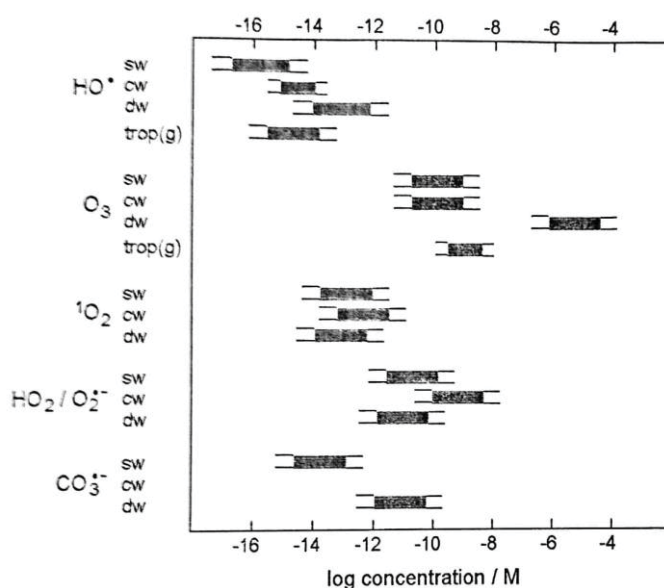
Em sistemas reais de tratamento, bem como em matrizes ambientais, a presença de alguns compostos provoca a redução na velocidade das reações de Fenton. Dentre estes compostos pode ser destacada a presença de íons inorgânicos, tais como carbonatos, fosfatos e cloreto, e também espécies orgânicas, como substâncias húmicas e agentes complexantes. Algumas destas espécies, tais como o fosfato, podem inibir a reação por meio da precipitação do ferro, enquanto que outras substâncias podem abstrair os radicais oxidantes gerados pela decomposição do peróxido de hidrogênio, como ocorre na presença de carbonatos (GIANNAKIS *et al.*, 2016, 2017a). A reação do radical hidroxila com compostos

inorgânicos presentes na água pode gerar radicais com maior tempo de vida que, embora sendo menos reativos do que o radical hidroxila, podem ser relevantes para a degradação de algumas espécies. Como exemplo, pode-se citar as reações entre íons carbonato e brometo com radicais hidroxila (SCHWARZENBACH; GSCHWEND; IMBODEN, 2003):



Em algumas situações, a concentração no estado estacionário de radicais carbonato é estimada como sendo de duas ordens de magnitude maior do que a do radical hidroxila, o que torna esta espécie importante na oxidação de substâncias rica em elétrons, como é o caso dos compostos fenólicos (CANONICA; TRATNYEK, 2003). A Figura I. 3 traz um diagrama com as concentrações de diversas espécies ativas de oxigênio em diferentes matrizes ambientais.

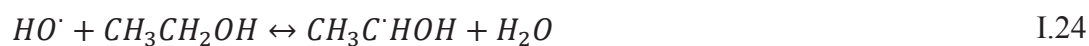
**FIGURA I. 3** FAIXAS DE CONCENTRAÇÃO NO ESTADO ESTACIONÁRIO DE ESPÉCIES REATIVAS DE OXIGÊNIO EM ÁGUAS SUPERFICIAIS SOB IRRADIAÇÃO SOLAR (SW), ÁGUAS SUPERFICIAIS EM AMBIENTE NUBLADO (CW), ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA (DW) E NA TROPOSFERA (TROP G)



Fonte: (SCHWARZENBACH; GSCHWEND; IMBODEN, 2003)

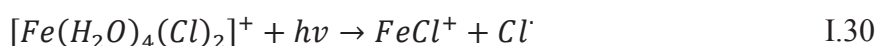
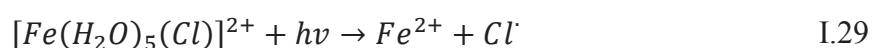
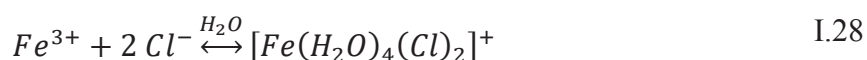
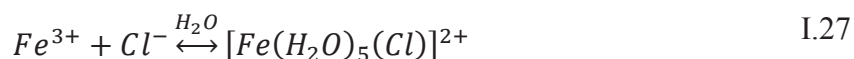
Apesar de ainda não ser totalmente compreendido, o mecanismo de ação de espécies interferentes nas reações de Fenton é estudado desde meados de 1950. Nesta época foram publicados alguns trabalhos que buscavam entender o comportamento de espécies interferentes nas reações. Etanol, metanol e acetaldeído eram tidos como promotores da reação de decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por Fe<sup>2+</sup>, enquanto que acetona, ácido acético e íons cloreto eram relatados como inibidores desta reação (MEDALIA; KOLTHOFF, 1949). Este

comportamento era justificado por meio da reação entre os radicais hidroxila e as espécies interferentes para formação de espécies radicalares, que deveriam então reagir com as espécies de ferro presentes na reação, conforme as reações para etanol relatadas a seguir:

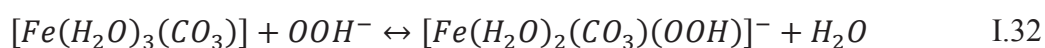


Nas reações acima, a reação com o intermediário ferril ou com o radical hidroxila leva a formação do radical hidroxietil, que deve então reagir com o  $Fe^{3+}$  e gerar  $Fe^{2+}$  para que a catálise de decomposição do  $H_2O_2$  seja promovida.

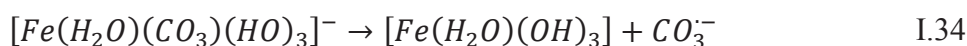
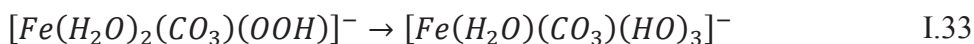
A presença de alguns íons, como carbonato e cloreto, é bastante discutida como prejudicial as reações de Fenton. Íons cloreto são capazes de intervir nas reações por meio da formação radicais cloreto, advindos da fotólise do complexo gerado na presença de  $Fe^{3+}$ , conforme as seguintes reações. Nestas reações, os complexos formados com cloreto possuem menor foto atividade do que o  $[Fe(OH)_2]^{+}$ , além de gerarem um radical menos oxidante do que o hidroxila (KIWI; LOPEZ; NADTOCHENKO, 2000).



Illés e colaboradores (2019) avaliaram a formação de radicais carbonato em meio neutro durante reações de Fenton utilizando dimetilsulfóxido (DMSO,  $(CH_3)_2SO$ ) como substrato modelo. Os produtos decorrentes da degradação de DMSO por processos Fenton devem ser o ácido metil-sulfínico ( $CH_3SOOH$ ), dimetilsulfona ( $(CH_3)_2SO_2$ ) e etano ( $C_2H_6$ ) advindos da reação com radical hidroxila, ferril, e radicais metil formados após a reação de radical hidroxila com DMSO, respectivamente. Os autores observaram uma significativa redução da formação dos produtos advindos da reação de DMSO e radicais hidroxila na presença de excesso de carbonatos, e propuseram que os radicais carbonato seriam gerados e então consumidos por meio das reações a seguir, previstas por teoria do funcional de densidade (ILLÉS *et al.*, 2019).

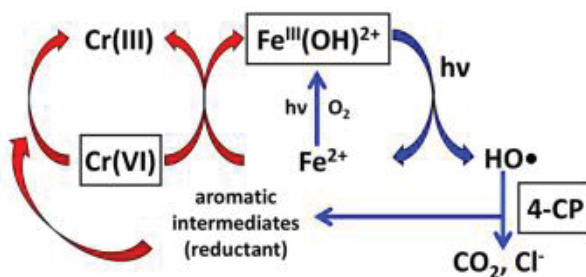






Algumas espécies podem afetar o ciclo de conversão entre  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ , sendo potenciais interferentes nas reações de Fenton ou em processos fundamentados na geração de radicais hidroxila via foto redução de  $Fe^{3+}$ . Kim e colaboradores (2018) investigaram a degradação de 4-clorofenol (4-CP) simultaneamente com a remoção de Cr (VI) via foto-excitação de  $Fe^{3+}$  por radiação ultravioleta ( $> 320$  nm com adição de filtro de radiação). Os autores observaram um sinergismo entre a redução do Cr (VI) e a degradação do 4-CP. A degradação de 4-CP é de 90 % após 4 horas na ausência de Cr (VI), porém a redução de Cr (VI) a Cr (III) é de apenas 10 % na ausência de 4-CP. Quando a reação é conduzida na presença das duas espécies, a redução de Cr (VI) é completa em uma hora, enquanto que a degradação de 4-CP é de 100 % após 3 horas. Este sinergismo é decorrente da produção de radicais hidroxila via foto redução de Fe (III), que reagem com o 4-CP para formar espécies intermediárias redutoras, como quinonas, que em seguida reduzem o Cr (VI). O mecanismo descrito pelos autores é representado na figura a seguir, e indica que resíduos contendo compostos fenólicos e a espécie tóxica Cr (VI) podem ser eficientemente remediados em um único processo (KIM *et al.*, 2018).

**FIGURA I. 4 SINERGISMO ENTRE A REDUÇÃO DE CROMO (VI) E A DEGRADAÇÃO DE 4-CLORO FENOL**

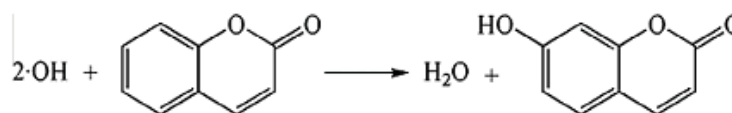


Fonte: (KIM *et al.*, 2018)

Lin e colaboradores (2015) avaliaram a degradação de cumarina via processo Fenton catalisado pelo óxido de ferro goethita. A cumarina é um substrato amplamente empregado em estudos de mecanismos de reação, pois é uma substância de baixa fluorescência que reage seletivamente com radicais  $HO^\bullet$  para formação da espécie fluorescente 7-hidroxycumarina (7-HC), também conhecida como umbeliferona ou hidrangina (LOUIT *et al.*, 2005), conforme a reação a seguir. Por meio do monitoramento da formação de 7-HC, os autores avaliaram a abstração de radicais hidroxila por ânions inorgânicos, obtendo a seguinte ordem

de atividade sequestrante:  $\text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{ClO}_4^-$ . O efeito destes íons na reação foi explicado por dois mecanismos distintos, sendo um deles a adsorção dos íons na superfície do catalisador, que tornaria os sítios ativos indisponíveis para a reação com  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A segunda proposta envolveria a reação dos íons com o radical hidroxila para formar espécies inativas incapazes de degradar a cumarina (LIN; ZHAO; DONG, 2015).

**FIGURA I. 5** REAÇÃO DE CUMARINA COM RADICAL HIDROXILA GERANDO A 7-HC



(LOUIT *ET AL.*, 2005)

### 2.3 Estudo dos mecanismos das reações de Fenton

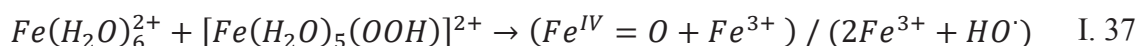
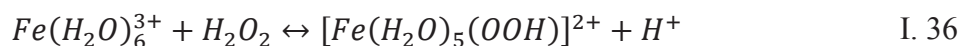
Apesar de muito estudada, a reação de Fenton não possui um único mecanismo de degradação estabelecido, sendo que os mecanismos propostos podem depender do pH, da espécie de ferro empregada e do substrato de degradação (BARBUSINSKI, 2009).

Geralmente, são propostas três rotas principais. A primeira, e mais tradicional, envolve a geração de radical hidroxila a partir da oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ . Por ter sido o primeiro a ser desenvolvido com sucesso para explicar o processo Fenton, esse mecanismo é o mais comumente utilizado para explicar a degradação de compostos, sendo as reações orgânicas envolvendo adições eletrofílicas do radical  $\cdot\text{OH}$ , amplamente estudadas como mecanismos de degradação. O modelo cinético mais empregado no ajuste dos perfis de reação é o de pseudo-primeira ordem, uma vez que a concentração do peróxido de hidrogênio é considerada em excesso às demais espécies presentes (OTURAN; AARON, 2014; PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006). Entretanto, esse mecanismo é generalizado, sendo muitas vezes empregado sem as devidas considerações dos fatores que podem alterá-lo.

A segunda rota, proposta principalmente para os processos catalisados por  $\text{Fe}^{3+}$ , leva em consideração a formação de espécies radicalares e iônicas diferentes do  $\cdot\text{OH}$ , tais como  $\text{HO}_2\cdot$ ,  $\text{HO}_2^-$  e  $\text{O}_2^{\cdot-}$ , e sua participação como principais intermediários de degradação (GLIGOROVSKI *et al.*, 2015; KORNWEITZ; BURG; MEYERSTEIN, 2015; PIGNATELLO; LIU; HUSTON, 1999).

O terceiro mecanismo proposto na literatura envolve a oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  promovida pela remoção de dois elétrons, e a formação da espécie de Fe (IV) denominada ferril. Os exemplos mais convincentes para formação dessa espécie em processos Fenton são as

reações enzimáticas envolvendo porfirinas, como as que ocorrem nas peroxidases. Peroxidases com grupo heme onde o ferro é encontrado no estado de oxidação (IV) têm sido isoladas e caracterizadas com sucesso (GONZALEZ-OLMOS *et al.*, 2011; PIGNATELLO; LIU; HUSTON, 1999). A seguinte reação é proposta para a formação da espécie de ferro IV quando na presença de  $Fe^{3+}$  e um excesso de  $H_2O_2$ , embora a estrutura do produto da reação I.37 ainda não tenha sido elucidada (ILLÉS *et al.*, 2019):



Algumas evidências experimentais da formação de Fe(IV) durante os processos Fenton são essencialmente baseadas na decomposição do  $H_2O_2$  na presença de espécies sequestrantes de  $\cdot OH$ , tal como o álcool terc-butilico (PIGNATELLO; LIU; HUSTON, 1999). Embora muito empregados na determinação dos mecanismos da reação de Fenton, os sequestrantes de radical hidroxila podem gerar erros de interpretação, caso a espécie formada após a reação com o  $\cdot OH$  seja capaz de promover outras reações (LLOYD; HANNA; MASON, 1997).

## 2.4 Métodos de identificação e quantificação de radicais hidroxila

Por ser uma espécie com tempo de meia vida curto em solução, de aproximadamente  $10^{-9}$  segundos, a formação do radical hidroxila é usualmente aferida por meio de reações indiretas, envolvendo o uso de capturadores com sinais de EPR, ou sinais transientes no UV-Vis, ou reações envolvendo a formação de espécies luminescentes e fluorescentes (LIN; ZHAO; DONG, 2015; XIANG; YU; WONG, 2011).

### 2.4.1 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica

A espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR), também conhecida como ressonância de spin eletrônico (RSE) foi desenvolvida em paralelo com a técnica de ressonância magnética nuclear (RMN). Ambas as técnicas são fundamentadas na interação entre a radiação eletromagnética e momentos magnéticos, porém na EPR os momentos magnéticos são oriundos dos elétrons e não dos núcleos atômicos.

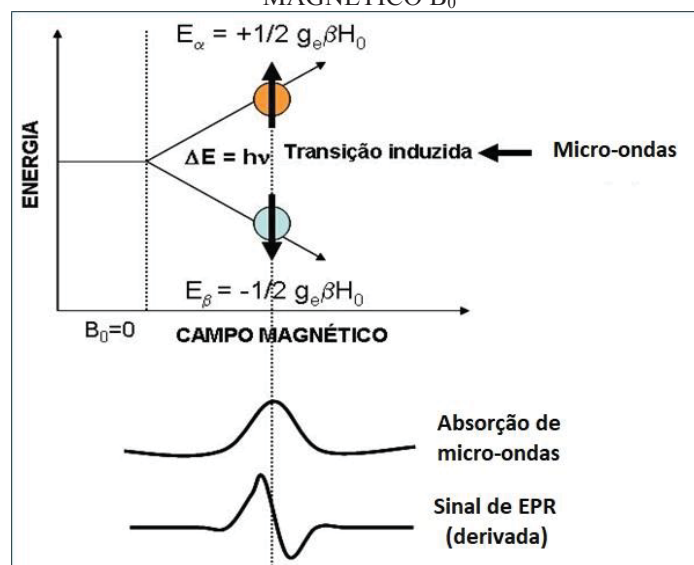
A técnica de EPR é empregada para detecção de espécies paramagnéticas, ou seja, espécies que não apresentam momento magnético macroscópico na ausência de um campo magnético externo, mas que quando na presença deste campo, orientam-se na direção da aplicação do campo. Para que sejam capazes de sofrer esta orientação, estas espécies devem

possuir momento magnético, oriundo de camadas eletrônicas semipreenchidas ou da existência de elétrons desemparelhados. Um elétron desemparelhado interage com o campo magnético, que produz dois níveis de energia para o momento magnético deste elétron. Este fenômeno é conhecido como efeito Zeeman. Quanto mais intenso é o campo magnético aplicado, maior é a separação entre os níveis eletrônicos e maior é a população de elétrons na amostra que se orientam paralelamente ao campo magnético, povoando o menor nível de energia. Como o elétron é uma partícula de spin  $1/2$ , o estado paralelo ao campo magnético é denotado como  $M_s = -1/2$ , e o antiparalelo é denotado como  $M_s = +1/2$ . Para gerar o sinal de EPR, é preciso incidir um fóton com frequência equivalente à diferença de energia entre estes dois estados. Assim, os elétrons irão absorver esta radiação e alterar seu estado de spin, de acordo com a representação da Figura 6. Na maioria dos espectrômetros de EPR, o fóton que incide na amostra possui frequência na região de micro-ondas (aproximadamente 9,5 GHz). A condição básica de ressonância é dada pela Equação 38, que representa a energia necessária para promover a alteração do spin de um elétron submetido a um desdobramento proporcionado por um campo magnético de magnitude  $B_0$  (BRUSTOLON; GIAMELLO, 2009; WEIL; BOLTON, 2007):

$$\Delta E = h\nu = g \mu_B B_0 \quad \text{I.38}$$

Na equação 38,  $g$  representa o *fator g* ou constante giromagnética, que para o elétron livre possui valor 2,0023, e  $\mu_B$  a constante do magneto de Bohr, cujo valor é  $9,2741 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$ . Em um experimento de EPR, a frequência de micro-ondas  $\nu$  e o campo magnético  $B_0$  são controláveis. O valor do fator  $g$  é influenciado pela vizinhança do elétron, sendo que em radicais livres este valor é próximo ao valor do elétron livre, mas pode chegar a ser próximo a 4 em íons de metais de transição. Assim, este valor é modificado conforme o ambiente químico com o qual o elétron interage, sendo portanto usado para caracterizar os compostos.

**FIGURA I. 6** DESDOBRAMENTO DA ENERGIA DE UM ELÉTRON SUBMETIDO A UM CAMPO MAGNÉTICO  $B_0$

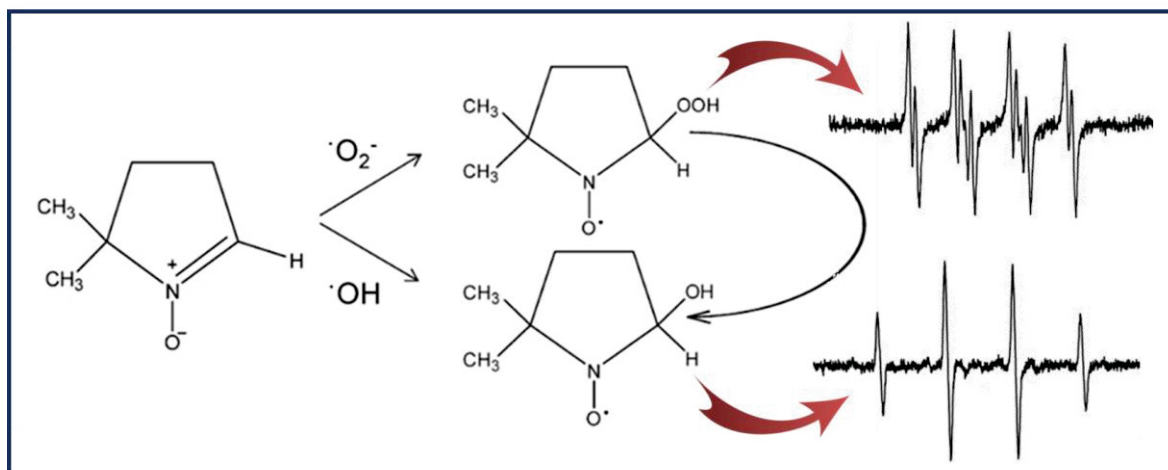


(AUTORIA PRÓPRIA)

A técnica de EPR apresenta notável aplicação na caracterização de centros paramagnéticos, incluindo uma série de radicais livres que são produzidos durante as reações Fenton. Como o tempo de meia vida destas formas radicalares costuma ser bastante baixo, é necessário empregar espécies químicas conhecidas como “capturadores” (*Spin-Trapping*), que reagem com as formas radicalares produzindo espécies paramagnéticas estáveis, conhecidas como adutos, capazes de serem detectadas pelo espectrômetro.

Para agir como capturador, uma espécie química deve apresentar estabilidade no meio reacional e reagir rápida e seletivamente com o radical de interesse, formando espécies paramagnéticas estáveis capazes de gerar espectros de EPR simples. Existe uma ampla variedade de capturadores de radicais, grande parte dos quais corresponde a compostos nitrosos aromáticos e alifáticos e nitronas cíclicas e de cadeia aberta (BRUSTOLON; GIAMELLO, 2009). O capturador mais utilizado para identificação de radicais hidroxila é o N-óxido 5,5-Dimetil-1-pirrolina (DMPO) (FONTMORIN *et al.*, 2016; GONZALEZ-OLMOS *et al.*, 2011; GUO; QIAN; MASON, 2003). O DMPO é também usado para detecção de radical superóxido, porém o aduto formado com este radical é rapidamente convertido para o aduto formado entre DMPO e radical hidroxila (BAČIĆ *et al.*, 2008; BRUSTOLON; GIAMELLO, 2009). Cada uma destas espécies apresenta espectros distintos de EPR, como pode ser observado na figura a seguir.

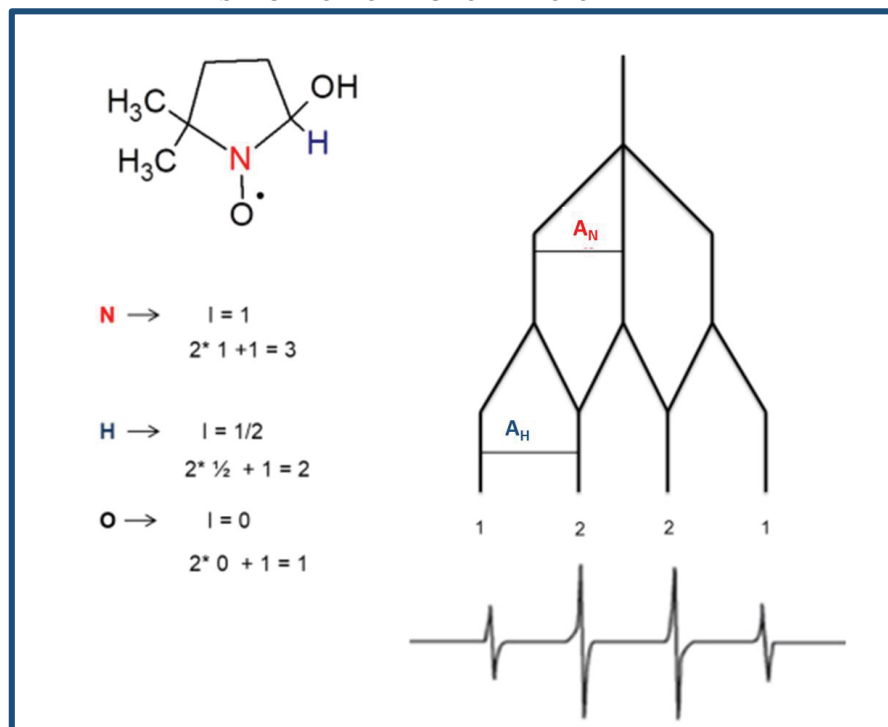
**FIGURA I. 7** FORMAÇÃO DOS ADUTOS ENTRE DMPO E OS RADICAIS HIDROXILA E SUPERÓXIDO COM OS RESPECTIVOS ESPECTROS DE EPR



(ADAPTADO DE: BAČIĆ *ET AL.*, 2008 e BRUSTOLON; GIAMELLO, 2009)

O sinal de EPR na técnica de spin-trapping é formado quando um elétron desemparelhado interage com o núcleo de um átomo vizinho, resultando no chamado acoplamento hiperfino. Para desdobrar o sinal do elétron o núcleo deve possuir momento de spin nuclear ( $I$ ) diferente de zero, como é o caso nos átomos de nitrogênio ( $I = 1$ ) e hidrogênio ( $I = 1/2$ ) presentes na estrutura do DMPO. Neste caso, o elétron desemparelhado encontra-se na ligação entre o oxigênio e o nitrogênio do grupo funcional nitrona, e o sinal para o aduto formado com o radical hidroxila (DMPO-OH), é formado a partir das interações apresentadas na Figura 8 a seguir. O primeiro acoplamento ocorre com o átomo de nitrogênio, que possui spin nuclear  $I = 1$ . Logo, três estados são possíveis para este átomo,  $M_I = +1$ ,  $M_I = 0$  e  $M_I = -1$ , e o sinal é desdobrado em um tripleto. O segundo acoplamento ocorre com o átomo de hidrogênio representado em azul na Figura 8. Como o hidrogênio apresenta spin nuclear  $I = 1/2$ , dois estados são possíveis ( $M_I = +1/2$  e  $M_I = -1/2$ ), e o sinal é desdobrado em um dubleto. Os átomos de nitrogênio e hidrogênio anteriormente citados são equivalentes em relação ao elétron desemparelhado na DMPO-OH, logo os valores para a constante de acoplamento hiperfino ( $A_N$  e  $A_H$ ) possuem o mesmo valor, geralmente em torno de 14 G. Diferentes radicais geram diferentes adutos com a DMPO, e a identificação das espécies pode ser feita empregando softwares de simulação com base nos valores para o fator  $g$  e para as constantes de acoplamento (BAČIĆ *et al.*, 2008; BRUSTOLON; GIAMELLO, 2009; WEIL; BOLTON, 2007).

**FIGURA I. 8** DESDOBRAMENTO DO SINAL DE EPR RESPONSÁVEL PELA GERAÇÃO DO ESPECTRO DO ADUTO DMPO-OH



(FONTE: SCHNEIDER, 2017)

Empregando a decomposição do percarbonato de sódio ( $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ , SPC) catalisada por sais de ferro, Fu e colaboradores (2015) avaliaram os radicais formados na decomposição do benzeno por EPR (FU *et al.*, 2015). O SPC é um sólido empregado para realização de processos de oxidação avançados que se decompõe em  $\text{H}_2\text{O}_2$ , originando os radicais típicos dos processos de Fenton. Para avaliar a potencialidade desses reagentes em degradar o benzeno em águas naturais, os autores realizaram testes na presença de interferentes comumente presentes nesses sistemas, tais como cloretos, bicarbonato, sulfatos e nitratos. O cloreto não inibiu significativamente as reações, tampouco o sulfato e o nitrato. O íon que mais interferiu nas reações foi o bicarbonato. Os autores observaram a formação do aduto DMPO-OH nas reações, na ausência de interferentes.

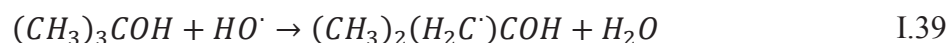
#### 2.4.2 Uso de espécies sequestrantes

Sequestrantes são espécies que supostamente reagem rápida e seletivamente com um radical, gerando espécies estáveis que não interferem na reação, mas que suprimem o efeito do radical no mecanismo de degradação. Sendo assim, sequestrantes tem sido utilizados na investigação da presença de radicais e da contribuição destas espécies para a degradação de substratos em diferentes sistemas de POAs.



Dentre os compostos mais usados como sequestrantes tem destaque a p-benzoquinona, utilizada para confirmar a presença dos radicais hidroperoxila e superóxido (HAYYAN; HASHIM; ALNASHEF, 2016); o íon azida ( $N_3^-$ ), utilizado para estudar a formação de oxigênio singlete durante processos foto assistidos (RODRÍGUEZ *et al.*, 2015); e álcoois, como o terc-butanol, isopropanol e metanol, usualmente empregados como sequestrantes do radical hidroxila (KWAN; VOELKER, 2002; PIGNATELLO; LIU; HUSTON, 1999; ZHANG *et al.*, 2015).

Zhang e colaboradores (2015) empregaram o terc-butanol durante a degradação do corante Alaranjado IV via processo Fenton catalisado por ferro (IV) suportado em resina trocadora de íons (ZHANG *et al.*, 2015). Após a adição do terc-butanol, os autores não observaram a formação de radical hidroxila por EPR, e atribuíram a degradação do corante à espécies de Fe (IV) e (V). Ao reagir com o radical hidroxila, o terc-butanol gera uma espécie orgânica estável, que não participa da cadeia de reações, conforme a reação a seguir.



Para analisar a degradação de tetracloreto de carbono (TC) via Fenton catalisado por Fe (III), Smith e colaboradores empregaram 2-propanol para sequestro dos radicais hidroxila. O estudo da degradação via radical superóxido foi feito em pH 14 com adição de superóxido de potássio. (SMITH; TEEL; WATTS, 2004). Na presença de 2-propanol, os autores observaram uma redução na remoção do TC de 79 para 67 % após duas horas de reação, concluindo que os radicais hidroxila não participam ativamente da degradação. As reações conduzidas em pH 14 com superóxido de potássio mostraram que o radical  $O_2^{\cdot-}$  tem pouca participação na degradação, sendo responsável pela remoção de 25 % do TC na ausência de  $H_2O_2$ . Este valor subiu para 48 % na presença de  $H_2O_2$ . Uma vez que a catálise da decomposição de peróxido em meio básico gera  $HO_2^-$  e não radicais hidroxila, os autores concluíram que a formação desta espécie promoveria a reação. Em consequência de seu alto grau de solvatação, o superóxido não possui potencial de redução ( $O_2/O_2^{\cdot-}$ ) suficientemente elevado em água ( $E^0 = -0,33$  V), mas o potencial aumenta significativamente em solventes orgânicos como DMF ( $E^0 = -0,86$  V) e DMSO ( $E^0 = -0,78$  V). Logo, este trabalho indica que a presença de espécies como  $HO_2^-$  e  $H_2O_2$  poderiam influenciar a solvatação do superóxido e promover sua reatividade em sistemas Fenton.

## 2.5 Perfis não usuais em reações de Fenton

Além das divergências com relação às espécies radicalares e da presença de interferentes discutidas anteriormente, diversos autores têm reportado o aparecimento de um período de indução durante as reações de Fenton, o que faz com que o perfil das reações não possa ser ajustado com o mecanismo convencional de pseudo-primeira ordem representado pela equação a seguir:

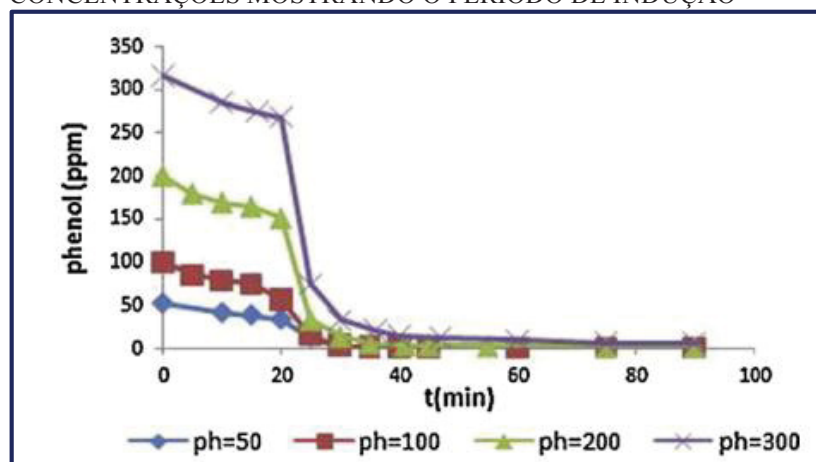
$$S_t = S_0 e^{-kt} \quad \text{I.41}$$

Na equação I.41,  $S_t$  e  $S_0$  representam a concentração do substrato nos tempos  $t$  e  $0$ , respectivamente,  $k$  representa a constante de velocidade e  $t$  o tempo de reação. O período de indução que faz com que o perfil não possa ser ajustado com a equação I. 41 representa uma etapa inicial na reação, na qual não se observa consumo significativo do reagente monitorado. Após este período, o reagente é rapidamente consumido, sendo que este consumo é atrelado à formação de espécies intermediárias necessárias para a continuidade da reação (WATZKY; FINKE, 1997). Nas reações de Fenton, este fenômeno tem sido observado na degradação de corantes (LIU; YOU; CHEN, 2009; ZHANG *et al.*, 2015), de derivados de benzeno (CHEN; PIGNATELLO, 1997; E SILVA; NOGUEIRA, 2016) e do ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) (LIU *et al.*, 2014).

O período de indução nas reações de Fenton pode ser atribuído a abstração de radicais hidroxila em decorrência de espécies sequestrantes presentes na água, sendo algumas vezes excluído para proporcionar um ajuste exponencial (KWAN; VOELKER, 2002). No estudo de Liu e colaboradores, o período de indução na degradação de do EDTA foi comparado ao existente nas reações de combustão, induzidas por calor (LIU *et al.*, 2014).

Bayat e colaboradores (2012) observaram um período de indução na degradação de fenol por processo Fenton heterogêneo catalisado por ferro suportado em clinoptilolita, um tipo de zeólita natural formada a partir de cinzas vulcânicas. Os autores atribuíram este fenômeno a um processo heterogêneo auto catalítico, no qual o período de indução seria favorecido durante a etapa heterogênea de produção de radicais na superfície do catalisador. A etapa rápida seria decorrente da posterior lixiviação de ferro para a solução, favorecendo o Fenton homogêneo (BAYAT; SOHRABI; JAVID, 2012). A Figura 9 traz um dos perfis apresentado neste trabalho, no qual a reação de degradação de fenol apresenta um período de indução de aproximadamente 20 minutos para diferentes concentrações iniciais de fenol.

**FIGURA I. 9** MONITORAMENTO DA DEGRADAÇÃO DE FENOL EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES MOSTRANDO O PERÍODO DE INDUÇÃO



(FONTE: BAYAT; SOHRABI; JAVID, 2012)

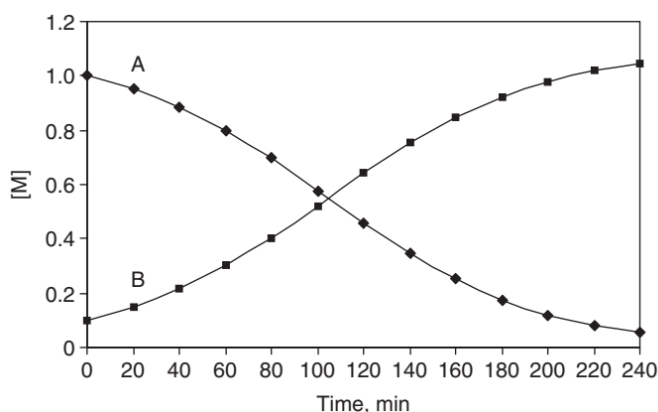
## 2.6 Autocatálise e o mecanismo de Finke e Watzky

Reações que apresentam um aumento na velocidade no decorrer do tempo de reação podem gerar um produto que age como um catalisador para a mesma. Neste caso, o gráfico de concentração em função do tempo de reação pode ser ajustado com equações de autocatálise. A equação de autocatálise convencional deriva do seguinte mecanismo:



Este mecanismo é de primeira ordem no reagente A, mas à medida que B é gerado a taxa de consumo do reagente A aumenta, e o comportamento do gráfico da concentração destas espécies em função do tempo é como na Figura 10 (HOUSE, 2007):

**FIGURA I. 10** PERFIL DE CONCENTRAÇÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA O REAGENTE (A) E O PRODUTO (B) EM UMA REAÇÃO DE AUTOCATÁLISE



(FONTE: HOUSE, 2007)

As seguintes equações representam as concentrações de A e de B em qualquer instante da reação, sendo que a dedução destas equações pode ser encontrada em livros específicos (HOUSE, 2007).

$$[A]_t = \frac{[A]_0 + [B]_0}{1 + \frac{[B]_0}{[A]_0} e^{([A]_0 + [B]_0)kt}} \quad \text{I.42}$$

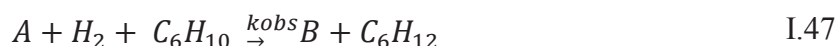
$$[B]_t = \frac{[A]_0 + [B]_0}{1 + \frac{[A]_0}{[B]_0} e^{-([A]_0 + [B]_0)kt}} \quad \text{I.43}$$

Outros mecanismos podem explicar as reações que apresentam um período de indução, tais como o mecanismo de Finke e Watzky (F-W). Este mecanismo foi desenvolvido em 1997 por Murielle Watzky e Richard Finke durante o estudo da formação de nanoclusters de irídio ( $\text{Ir}(0)_{\sim 300}$ ) estabilizados pelo polioxoânion  $\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{62}^{9-}$  e por  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  (WATZKY; FINKE, 1997). Neste trabalho, os autores observaram que uma etapa lenta de nucleação era seguida por um crescimento auto catalítico dos nanoclusters, que então iniciariam a reação de hidrogenação de ciclohexeno ( $\text{C}_6\text{H}_{10}$ ). A curva do consumo de  $\text{C}_6\text{H}_{10}$  em função do tempo exibiu um perfil auto catalítico e foi ajustada pela equação I.48, proveniente do sistema representado pelas reações a seguir:



Neste sistema, o período de indução que antecede a degradação do ciclohexeno é decorrente do tempo necessário para a formação do reagente B (nanoclusters de  $\text{Ir}(0)_{\sim 300}$ ). Este reagente é um produto da primeira etapa da reação (I.44) e um reagente na segunda e na terceira etapa (I.45 e I.46). A terceira etapa da reação só acontece quando quantidades significativas do reagente B são geradas, ou seja, a hidrogenação do ciclohexeno só inicia na presença de certa quantia de nanoclusters de irídio.

Neste sistema, a terceira etapa (I.46) da reação é muito mais rápida do que as duas etapas anteriores e a soma das três etapas gera uma reação pseudo-elementar que é descrita por:



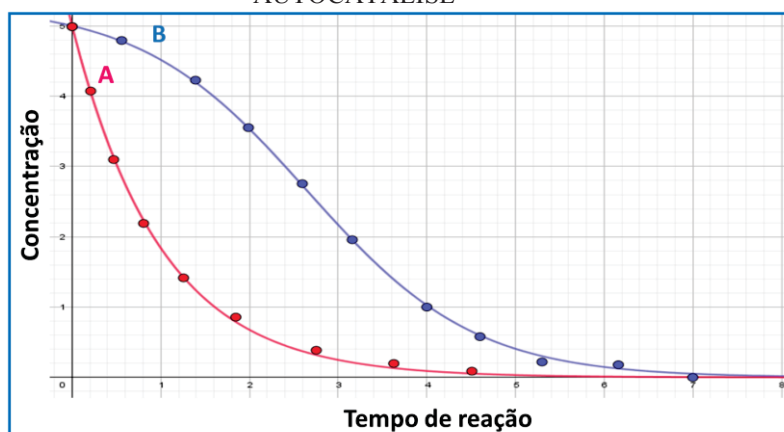
A equação desenvolvida por Finke e Watzky é fornecida a seguir, onde  $A_t$  representa a concentração do substrato (ciclohexeno) que é consumida no tempo  $t$ ,  $A_0$  a concentração inicial do substrato em  $t$  igual à zero, e  $k_1$  e  $k_2$  as constantes de velocidade da primeira e da segunda etapa, respectivamente. O modelo de F-W têm sido utilizado na interpretação de mecanismos de reações em diversas áreas. Na bioquímica, têm sido utilizado para elucidar

o mecanismo de agregação de proteínas (MORRIS *et al.*, 2008), enquanto que na química foi empregado para explicar o mecanismo de formação de nano compósitos (ROCHA *et al.*, 2014).

$$[A]_t = \frac{\frac{k_1}{k_2} + [A]_0}{1 + \frac{k_1}{k_2[A]_0} e^{(k_1 + k_2[A]_0)t}} \quad \text{I.48}$$

As equações de autocatálise são muito diferentes das equações usualmente apresentadas para ajuste dos sistemas Fenton, que tradicionalmente envolvem o ajuste do perfil de concentração em função do tempo com equações descrevendo decaimentos exponenciais, como a de pseudo-primeira ordem (GONZALEZ-OLMOS *et al.*, 2011). A Figura I.11 a seguir representa dois perfis distintos que podem ser observados nas reações de Fenton, sendo o perfil A ajustado com a equação de pseudo-primeira ordem (equação I.41), e o perfil B ajustado com a equação de autocatálise (equação I.43). O entendimento destes sistemas requer o conhecimento de softwares de ajustes não lineares, bem como de ferramentas estatísticas para correta comparação entre diferentes modelos.

**FIGURA I. 11** COMPARAÇÃO ENTRE PERFIS DE CONCENTRAÇÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO AJUSTADOS COM A EQUAÇÃO DE (A) PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM E COM A DE (B) AUTOCATÁLISE



(FONTE: AUTORIA PRÓPRIA)

### I. 3 OBJETIVOS

Os argumentos apresentados anteriormente demonstram a complexidade das reações de Fenton, as inúmeras possibilidades de reação, em função do significativo efeito das variáveis operacionais, e a notória controvérsia em relação aos principais mecanismos de reação envolvidos.

Sendo assim, este trabalho teve como principal objetivo o estudo sistemático dos mecanismos de reação dos processos Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$ ,  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$ ). Para isto, os seguintes objetivos específicos foram impendidos:

- A comparação entre diferentes mecanismos cinéticos aplicáveis aos sistemas Fenton, buscando uma explicação para os perfis não usuais observados nestas reações;
- A avaliação da consequência da presença de espécies interferentes e sequestrantes de radicais nestes sistemas;
- A avaliação da formação de radicais em sistemas homogêneos e heterogêneos;
- O estudo da presença de múltiplos substratos durante o processo de degradação.

### I. 4 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 4.1 Reagentes

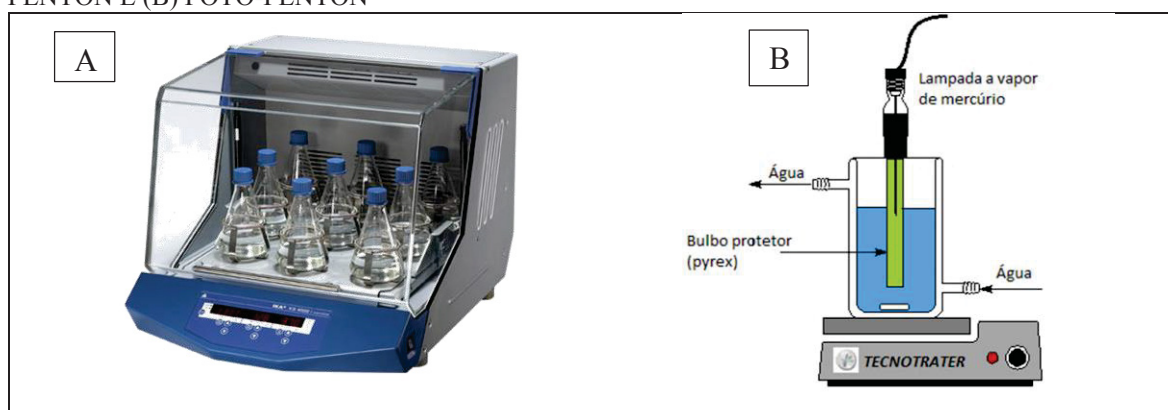
Fenol, tolueno, benzeno (Sigma-Aldrich) e nitrobenzeno foram empregados como substratos de degradação, em soluções aquosas de concentração de  $30 \text{ mg L}^{-1}$ . As soluções utilizadas nas reações Fenton e nas determinações de ferro e peróxido foram: Sulfato ferroso (Isofar, 99%)  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , Sulfato férrico (Vetec, 99%)  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , sulfato ferroso amoniacal (Isofar), peróxido de hidrogênio (Vetec, 30%)  $107.000 \text{ mg L}^{-1}$ , hidroquinona (Synth)  $10 \text{ g L}^{-1}$ , metavanadato de amônio (Isofar)  $11,7 \text{ g L}^{-1}$ , citrato de sódio (Synth)  $25 \text{ g L}^{-1}$ . Álcool terc-butilico (Sigma-Aldrich), sais de cloreto, carbonato, dicromato, bromato, azida e bissulfito de sódio foram empregados como interferentes na reação. Para as reações de Fenton heterogêneo foram empregados óxidos de ferro goethita, hematita e óxido amorfo suportado em sílica, previamente caracterizados e disponíveis no laboratório.

#### 4.2 Estudos de degradação

Os estudos de degradação por processos Fenton foram conduzidos em agitador orbital shaker de 100 mL, com controle de temperatura e velocidade de agitação de 150 rpm. Os estudos de degradação em reações foto-assistidas (foto-Fenton) foram realizados com uma lâmpada de vapor de mercúrio de 1,4 W de potência elétrica, a qual foi inserida em um

reator de 20 mL refrigerado com água, por meio de um bulbo protetor de vidro, minimizando a incidência de radiação UVC e UVB na amostra (Figura I.12). Todas as reações foram conduzidas a aproximadamente 20 °C, exceto nos casos onde a temperatura foi modificada para estudos termodinâmicos. O bulbo de vidro e a lâmpada empregados nos estudos foram caracterizados por medidas no UV-Vis (Varian Cary 50) e por medidas de emissão de fótons (Espectrômetro Andor Shamrock / CCD), respectivamente, sendo estas caracterizações exibidas no Anexo I.

**FIGURA I. 12** REPRESENTAÇÃO DOS REATORES UTILIZADOS PARA OS ESTUDOS DE (A) FENTON E (B) FOTO-FENTON



Medidas da intensidade de radiação UVA e UVC da lâmpada usada nos estudos de foto-Fenton foram realizadas com um radiômetro da marca INSTRUTHERM, modelo MRUR 202, e o gráfico de intensidade de radiação em função da distância de irradiação é apresentado no Anexo I.

A maior parte das reações foram realizadas em pH 3, com 90  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de catalisador ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ), 3  $\text{mmol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e 0,3  $\text{mmol L}^{-1}$  do substrato de degradação ( $\text{Fe}:\text{H}_2\text{O}_2 = 5:100$  ppm). O pH 7 e 5 também foram usados nos estudos na presença de complexantes (ácido etilenodiaminotetracético – EDTA). As espécies interferentes / sequestrantes utilizadas foram adicionadas às reações previamente ao ajuste de pH na concentração de 6  $\text{mmol L}^{-1}$ , estando portanto em excesso em relação ao  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Foram adicionadas as espécies: o álcool terc-butanol (TBA); as espécies iônicas azida de sódio ( $\text{NaN}_3$ ), carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ); as espécies iônicas e oxidantes iodeto de potássio (KI), dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) e bromato de potássio ( $\text{KBrO}_3$ ); e a espécie iônica redutora bissulfito de sódio ( $\text{NaHSO}_3$ ).

Para todas as reações, alíquotas foram retiradas em tempo conveniente para análise da concentração de peróxido, absorção no ultravioleta-visível, cromatografia em fase líquida e carbono orgânico total, sendo previamente filtradas em membrana de acetato de celulose



com diâmetro de poro 0,45  $\mu\text{m}$ . Para as análises por cromatografia, as reações foram interrompidas por adição de bissulfito de sódio ( $\text{NaHSO}_3$ , Vetec, 99.5 %).

Ajustes cinéticos foram feitos nos perfis de degradação empregando-se os softwares Root Data Analysis Framework (v 6.14) que utiliza o algoritmo MIGRAD do pacote MINUIT (NAUMANN *et al.*, 2009) para ajustes de perfis sigmoidais, e Origin 9.0 com o algoritmo Levenberg-Marquardt para ajustes de perfis exponenciais. Diferentes modelos cinéticos foram comparados empregando o critério de informação de Akaike (AIC) utilizando a plataforma Matlab (R2014), e simulações no software Geogebra (HOHENWARTER; FUCHS, 2004). Gráficos foram plotados nos softwares Origin 9.0 e Sci-Davis.

### 4.3 Controle analítico

#### 4.3.1 Análises por cromatografia em fase líquida de alta eficiência (HPLC-DAD)

Para monitoramento da degradação do fenol e eventual detecção de subprodutos gerados durante a reação de Fenton, empregou-se o método cromatográfico baseado no desenvolvido por Stets e colaboradores (STETS *et al.*, 2017). As análises foram realizadas em equipamento da Varian modelo 920 LC, equipado com detector DAD (DiodeArray Detector), injetor automático e coluna C18 (Microsorb-MV100-5, 250 x4,6 mm, 5  $\mu\text{m}$ ). As fases móveis empregadas foram água ultrapura (Milli-Q, 18,2  $\text{m}\Omega\text{ cm}$ , Millipore-Simplicity UV, solvente A) e acetonitrila (J.T. Baker, 99.98 %, solvente B). Os solventes foram previamente filtrados em membranas de politetrafluoretileno (PTFE) e submetidos a banho de ultrassom por meia hora antes de cada análise. As condições de eluição foram: condição inicial 15 % de B, indo à 100 % de B em 12 minutos, mantendo-se esta condição até 16 minutos e então retornando a condição inicial por um gradiente linear até 17 minutos. A vazão empregada foi de 0,60 mL/min e o volume de injeção de 50  $\mu\text{L}$ . Os comprimentos de onda monitorados foram 212 nm e 247 nm. O comprimento de onda de 212 nm é empregado para monitoramento do fenol e de alguns subprodutos como hidroquinona, pirocatecol e resorcinol, enquanto que o comprimento de onda de 247 nm é utilizado no monitoramento de p-benzoquinona.

Curvas analíticas foram desenvolvidas para o fenol na faixa de concentração de 0,5 a 10,0 mg/L em água ultrapura, sendo construídas a partir da área integrada dos picos dos cromatogramas em função da concentração de fenol. A partir destas curvas foram calculados os parâmetros de mérito apresentados no Anexo II, sendo os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) calculados a partir das equações recomendadas pela ANVISA para

determinações baseadas em parâmetros da curva analítica em métodos cromatográficos, apresentadas a seguir:

$$LOD = \frac{3,3 \sigma}{IC} \quad I.49$$

$$LOQ = \frac{10 \sigma}{IC} \quad I.50$$

Nas equações 49 e 50,  $\sigma$  representa o desvio padrão do intercepto do eixo Y da curva analítica e IC a inclinação da curva de calibração (ANVISA, 2007).

Para monitoramento da degradação simultânea de fenol com outros compostos derivados de benzeno, foram construídas curvas analíticas empregando-se benzeno e seus derivados nitrobenzeno, fenol e tolueno ( $1-10 \text{ mg L}^{-1}$ ). Para isso, utilizou-se o mesmo equipamento HPLC-DAD da Varian citado anteriormente, equipado com a coluna anteriormente descrita (C18 de 250 mm e tamanho de partícula  $5\mu\text{m}$ ). O método foi aplicado com fluxo de solvente de  $0,8 \text{ mL min}^{-1}$ , com gradiente de solventes acetonitrila e água. As condições de eluição foram: condição inicial 15 % de B até 4 minutos, indo à 90 % de B em 12 minutos, mantendo-se esta condição até 20 minutos e então retornando a condição inicial por um gradiente linear até 22 minutos. Para reduzir a volatilização dos compostos, uma diluição em 70 % de acetonitrila foi feita tanto nos padrões quanto nas alíquotas extraídas da reação. Foi possível separar os quatro compostos com boa seletividade e construir as curvas analíticas apresentadas no Anexo II (Figura A.4).

#### 4.3.2 *Monitoramento de peróxido de hidrogênio residual e especiação de ferro por colorimetria*

A determinação de peróxido de hidrogênio residual foi realizada espectrofotometricamente, por meio de metodologia adaptada a partir de procedimentos descritos por Nogueira e colaboradores (NOGUEIRA; OLIVEIRA; PATERLINI, 2005). Neste procedimento, o peróxido de hidrogênio reage com metavanadato de amônio, o que leva a formação do cátion peroxovanádio que absorve intensamente em 446 nm (Anexo II, Figura A6). As curvas analíticas foram elaboradas a partir de soluções de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , na faixa compreendida entre 2,5 e  $350 \text{ mg L}^{-1}$ . A partir destas curvas foram calculados os parâmetros de mérito apresentados no Anexo II (Tabela A3).

A concentração de ferro foi determinada por meio do procedimento padrão APHA:3500D, que fundamenta-se na reação de ferro (II) com o complexante 1,10-fenantrolina, ou orto-fenantrolina, que resulta na formação de um complexo alaranjado com absorção máxima em 510 nm (Anexo II, Figura A7). O teor de Fe (II) é determinado

diretamente, enquanto que o teor de ferro total presente na amostra deve ser determinado após a redução do ferro por hidroquinona. Subtraindo-se estes dois valores é possível determinar a concentração de Fe (III). As curvas analíticas de ferro foram elaboradas com padrão de sulfato ferroso amoniacal, na faixa de concentração de 0,2 a 5 mg L<sup>-1</sup>.

#### *4.3.3 Monitoramento da formação de radicais por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR)*

Os parâmetros de operação do equipamento (Bruker EMX micro) foram: potência de micro-ondas, 5 mW; frequência de micro-ondas, 9.759457 GHz; amplitude de modulação, 1.00 G; varredura do campo magnético, 154.7 G; tempo de varredura, 41.94 s e constante de tempo, 2.56 ms, temperatura ambiente. Um padrão de óxido de magnésio dopado com Cr<sup>3+</sup> foi empregado como marcador para correção dos sinais. Empregou-se o N-óxido 5,5-Dimetil-1-pirrolin (DMPO, Santa Cruz Biotechnology) como capturador de radicais durante a reação. As simulações dos espectros foram realizadas com a ferramenta EasySpin em ambiente Matlab (STOLL; SCHWEIGER, 2006).

As reações foram conduzidas em vials de vidro tipicamente empregados em cromatografia, nos quais uma solução contendo 40 mmol L<sup>-1</sup> de DMPO era misturada com os reagentes de Fenton. Em tempos pré-estabelecidos, alíquotas de 3 µL foram retiradas e transferidas para um capilar de vidro, que foi então acoplado a cavidade do espectrômetro. Para o monitoramento da formação de radicais nos sistemas foto-Fenton, a mesma lâmpada empregada nos estudos de degradação foi posicionada na proximidade dos vials, e um revestimento de alumínio foi colocado ao redor dos vials visando uma maior dispersão da radiação nos frascos.

A solução estoque de DMPO foi preparada em água ultrapura, por meio da solubilização do padrão em um balão de 25 mL a fim de se obter um padrão inicial de 0,346 mol L<sup>-1</sup>. As soluções estoque foram posteriormente transferidas para frascos com 2 mL de volume, mantidos a -20 °C, a fim de evitar contaminação e degradação. Para atestar a pureza do DMPO verificou-se o espectro de ressonância magnética nuclear (Bruker, Advance-400) da solução estoque, que foi diluída em DMSO-d<sub>6</sub>, sendo esta caracterização discutida no Anexo III.

## I. 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

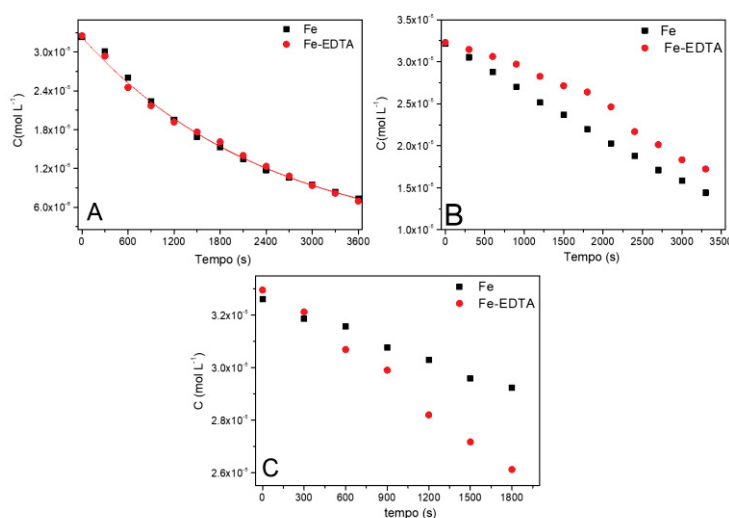
### 5.1 Estudos preliminares da degradação de fenol

O principal objetivo deste trabalho consiste em avaliar os mecanismos de degradação envolvidos em processos Fenton homogêneos, aplicados em diversas condições operacionais e na presença de interferentes, incluindo o estudo do efeito de variáveis operacionais de relevância e a caracterização dos radicais oxidantes que promovem os processos de degradação. Por promover alterações na especiação do ferro, o pH é um dos fatores que mais afetam o mecanismo das reações de Fenton. Para evitar a precipitação de óxidos de ferro em pH acima de 3, agentes complexantes podem ser utilizados. Dessa forma, estudos preliminares foram realizados na presença de  $\text{Fe}^{2+}$  e do complexante ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) para degradação de um corante modelo (RB-19) em pH 3, 5 e 7. Este estudo indicou que a presença do complexante não afetou as reações conduzidas em pH 3, pois tanto na ausência quanto na presença de EDTA o perfil da reação ajustou-se à equação de pseudo-primeira ordem (Equação I.41), com constantes de velocidade muito próximas (Tabela I.1). A presença de EDTA teve pouco efeito nas reações em pH 5 e favoreceu as reações conduzidas em pH 7 (Figura I.13).

**TABELA I. 1** VALORES DA CONSTATANTE DE VELOCIDADE DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM OBTIDOS PARA DEGRADAÇÃO DE UM CORANTE MODELO EM DIFERENTES PH NA PRESENÇA DO COMPLEXANTE EDTA

pH	Catalisador	$k_{app} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$R^2$
3	Fe	$4,13 \times 10^{-4}$	0,996
3	Fe-EDTA	$4,11 \times 10^{-4}$	0,996

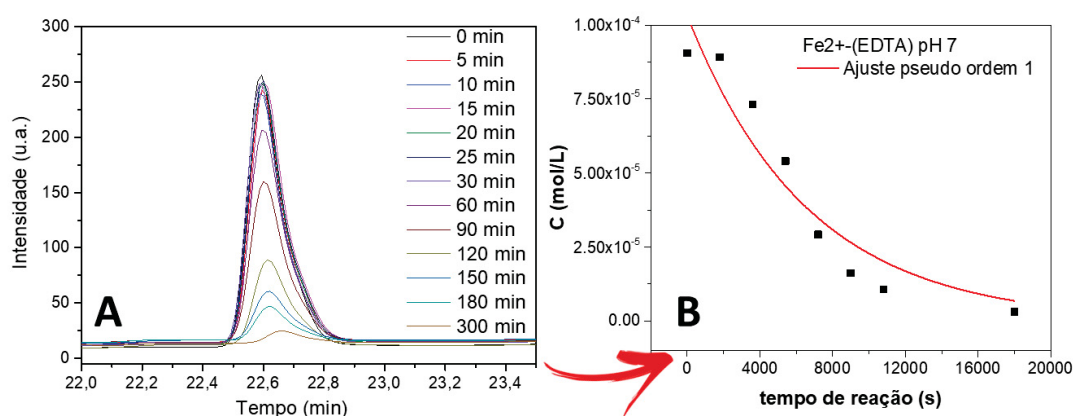
**FIGURA I. 13** PERFIS DE DEGRADAÇÃO DE UM CORANTE MODELO NA PRESENÇA DE EDTA EM pH (A) 3, (B) 5 E (C) 7



Assim sendo, optou-se por empregar o EDTA para promover reações da degradação do fenol em pH acima de 3 sem propiciar precipitação de óxidos férricos. O EDTA é um dos complexantes mais utilizados em reações de Fenton, e o diagrama de especiação de Fe-EDTA indica a presença da espécie de Fe (II),  $\text{Fe(EDTA)}^{2-}$  em pH acima de 5 e  $\text{Fe(OH)(EDTA)}^{3-}$  em pH próximo a 7 (ZHAI; HU; SUN, 2015).

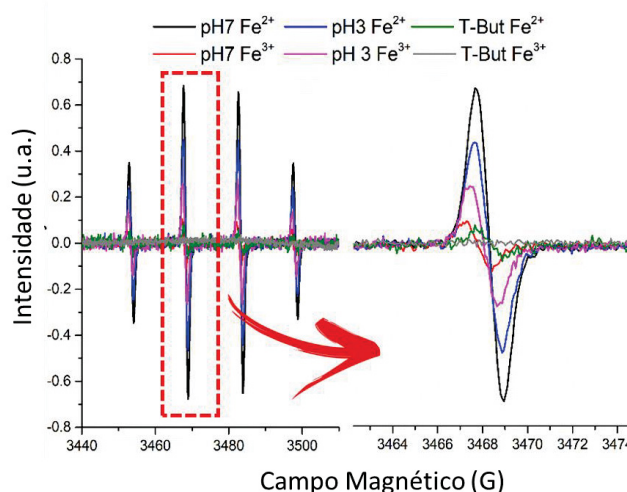
Reações conduzidas com elevadas concentrações de ferro ( $15 \text{ mg L}^{-1}$ ) e peróxido ( $300 \text{ mg L}^{-1}$ ) foram muito rápidas e não permitiram o monitoramento do perfil da degradação do fenol. Em decorrência disso, condições mais brandas foram empregadas para que se fosse possível monitorar as reações. Optou-se por realizar as reações com  $5 \text{ mg L}^{-1}$  de catalisador e  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de peróxido. Os perfis de degradação de fenol por Fenton catalisado por  $\text{Fe}^{3+}$  em pH 3, e também por Fe(II)-EDTA em pH 7 não puderam ser ajustados com as equações cinéticas convencionais, conforme observado na Figura I.14.

**FIGURA I. 14** (A) PERFIL CROMATOGRÁFICO DA REAÇÃO DE DEGRADAÇÃO DO FENOL ( $30 \text{ mg L}^{-1}$ ) CATALISADA POR Fe(II)-EDTA ( $5 \text{ mg L}^{-1}$ ) EM TAMPÃO FOSFATO pH 7  $100 \text{ mg L}^{-1}$  DE  $\text{H}_2\text{O}_2$  E (B) GRÁFICO DE CONCENTRAÇÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO AJUSTADO À EQUAÇÃO DE VELOCIDADE DE PRIMEIRA ORDEM



O estudo de EPR utilizando o captador DMPO para detecção dos radicais formados nestas reações indicou que radicais hidroxila (aduto DMPO-OH) são formados em todas as condições estudadas:  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  nos pH 3 e 7 na presença de EDTA. Entretanto, é possível observar que uma maior concentração de radicais está presente nas reações catalisadas por  $\text{Fe}^{2+}$ . A adição de um agente sequestrante de radical hidroxila (terc-butanol) causou a redução dos radicais observados nas reações catalisadas por  $\text{Fe}^{2+}$ , e inibiu a geração dos radicais na catálise por  $\text{Fe}^{3+}$  (Figura I.15). Este resultado é decorrente da menor concentração de radicais gerados pela catálise promovida por  $\text{Fe}^{3+}$ , indicando que esta reação é mais sensível à presença de sequestrantes de radical  $\text{HO}^\bullet$ .

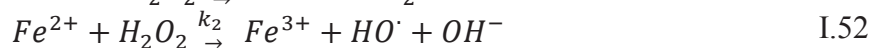
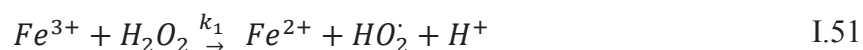
**FIGURA I. 15** RESULTADOS PRELIMINARES OBTIDOS DA DETECÇÃO DE RADICAIS NAS REAÇÕES DE FENTON EM pH 3 E 7 PELA TÉCNICA DE EPR



## 5.2 Proposta de um mecanismo de reação autocatalítico para ajuste do perfil de degradação de fenol via $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$

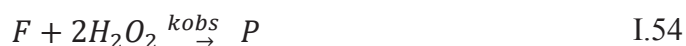
Durante a degradação do fenol via reações de Fenton catalisadas por  $\text{Fe}^{2+}$  o perfil convencional de primeira ordem foi observado. Já para as reações catalisadas por  $\text{Fe}^{3+}$ , bem como para as reações realizadas em pH 7 na presença de EDTA, um perfil sigmoidal foi observado, não podendo ser ajustado com as equações comumente empregadas para descrever os mecanismos de Fenton.

A catálise da decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  promovida por espécies de  $\text{Fe}^{3+}$  foi estudada por diversos autores, mas proposições de mecanismos e equações capazes de ajustar diferentes conjuntos de dados são ainda discutidos na literatura. Neste trabalho, propusemos o uso de equações que descrevem perfis sigmoidais para explicar o perfil observado durante as reações catalisadas por  $\text{Fe}^{3+}$ . Os modelos foram baseados nas seguintes condições, discutidas no artigo de Finke e Watzky (WATZKY; FINKE, 1997) como pré-requisitos para empregar um modelo auto catalítico. Para elucidar o mecanismo, o seguinte sistema de reações químicas foi inicialmente considerado. Neste sistema,  $F$  representa o substrato de degradação, representado pelo fenol, e  $P$  todos os produtos que podem ser gerados a partir da adição de um radical  $\text{OH}$  à estrutura de  $F$ .



- 1- A reação de peróxido de hidrogênio com  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $k_1$ , é a etapa lenta do mecanismo. A segunda reação ( $k_2$ ) é rápida, mas  $k_3$  representa a reação mais rápida do mecanismo;

- 2- Uma vez que a reação 53 só acontece quando quantidades significativas de  $\bullet\text{OH}$  são geradas, um período de indução é observado;
- 3- O perfil auto catalítico é observado porque os radicais hidroxila são um produto da segunda etapa do mecanismo de reação e um reagente na terceira etapa. A reação é “ativada” quando uma concentração mínima de radicais é gerada e é “desativada” quando todo substrato é consumido;
- 4- Considerando que todos os radicais hidroperoxila sofram reações de recombinação e não participem na degradação do substrato, as reações 51 – 53 podem ser somadas para gerar a reação pseudo-elementar da degradação do substrato, representada pela equação 54.



- 5- Uma vez que a reação 54 representa a reação global, a seguinte condição deve ser verdadeira:

$$-\frac{d[F]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[H_2O_2]}{dt}$$

Por conseguinte, tanto a degradação do substrato quanto o consumo de  $H_2O_2$  devem seguir a equação pseudo-elementar e ter um perfil sigmoide. Neste trabalho foi observado que a equação proposta por Finke e Watzky (Equação 48) ajusta corretamente os dados de decomposição de fenol. Uma segunda equação, baseada apenas no sistema de reações 51-53 também foi empregada. Esta equação tem a mesma forma da equação tradicional de autocatálise (Equação 42), sendo deduzida no Anexo III. Portanto, a equação I.55 será referenciada como “Autocatálise” no decorrer do texto. Conforme apresentado a seguir, as equações de Autocatálise e de F-W são equivalentes:

$$[F] = \frac{[F]_0 + [HO]_0}{1 + \frac{[HO]_0}{[F]_0} e^{([F]_0 + [HO]_0)k_3 t}} \quad \text{I.55}$$

Escrevendo novamente a equação de Finke-Watzky (F-W) para comparação com a equação 54:

$$[A]_t = \frac{\frac{k_1}{k_2} + [A]_0}{1 + \frac{k_1}{k_2[A]_0} e^{(k_1 + k_2[A]_0)t}}$$

Fatorando o exponencial da equação de F-W temos que:



$$(k_1 + k_2[A]_0)t = \left(\frac{k_1}{k_2} + [A]_0\right)k_2t$$

E a equação de F-W pode ser então escrita como:

$$[A]_t = \frac{\frac{k_1}{k_2} + [A]_0}{1 + \frac{k_1/k_2}{[A]_0} e^{\left(\frac{k_1}{k_2} + [A]_0\right)k_2t}} \quad \text{I.56}$$

Logo, comparando as equações 55 e 56 é fácil notar que as equações são equivalentes se e somente se  $k_3 = k_2$  e  $k_1/k_2 = [HO]_0$ .

Para melhor descrever o comportamento desta função, a equação de Autocatálise deve ser escrita na forma de uma sigmoide (HAN; MORAGA, 1995). Assim, torna-se possível a visualização de parâmetros que podem auxiliar na interpretação dos dados experimentais, tais como a inclinação e ponto médio da curva.

A equação de Autocatálise (I.55) pode ser então escrita como:

$$[F] = \frac{[F]_0 + [HO]_0}{1 + \exp\left([F]_0 + [HO]_0\right)k_3 \left( t - \left( \frac{\ln\left(\frac{[F]_0}{[HO]_0}\right)}{([HO]_0 + [F]_0)k_3} \right) \right)} \quad \text{I.57}$$

Na equação I.57 o termo que representa o decaimento exponencial, ou a inclinação da sigmoide (reta tangente apresentada na Figura I.16-A) é dado por  $([F]_0 + [HO]_0)k_3$ , enquanto o ponto médio da curva (P.M., linha preta pontilhada na Figura I.16) é obtido por:

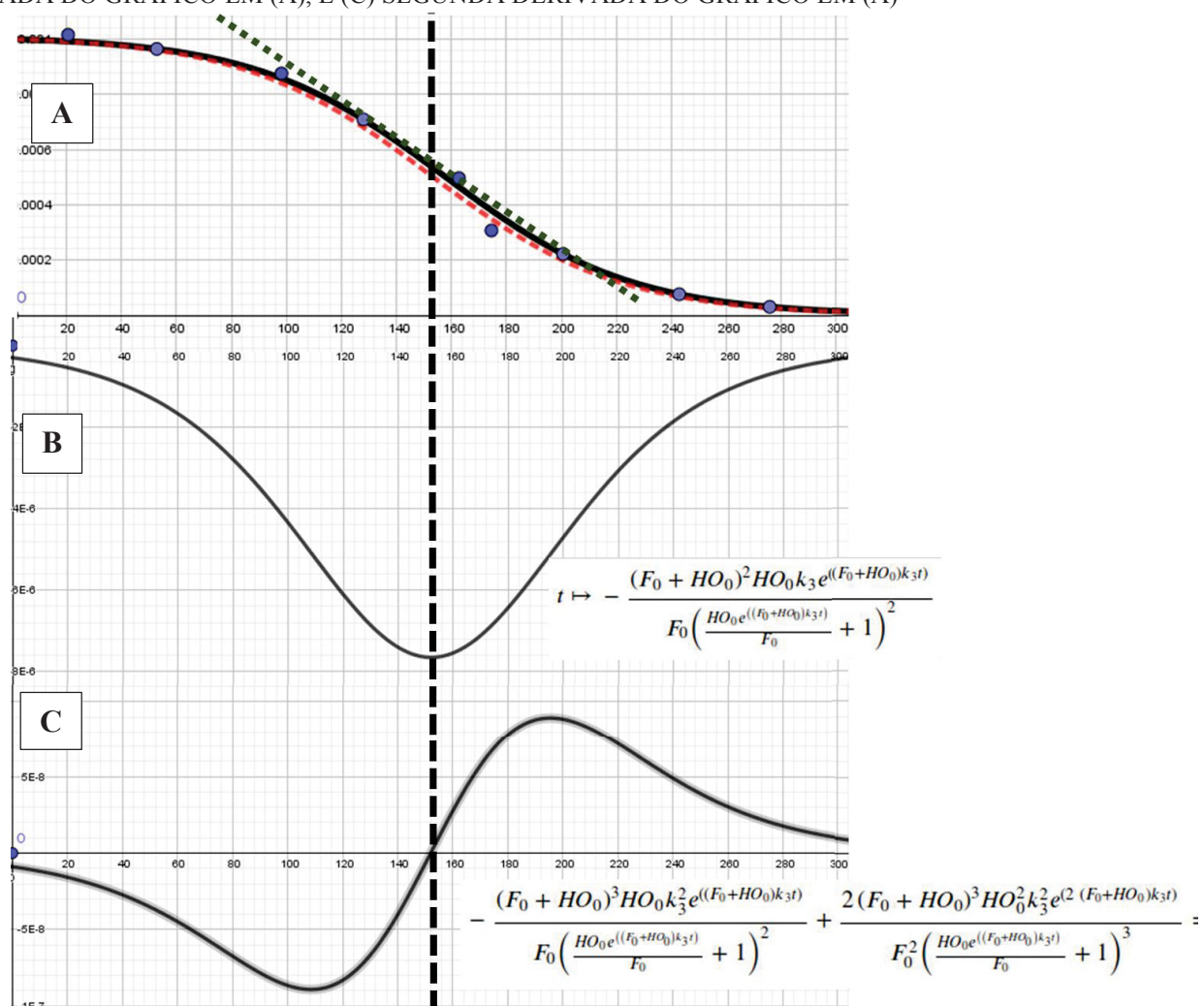
$$P.M. = \frac{\ln\left(\frac{[F]_0}{[HO]_0}\right)}{([HO]_0 + [F]_0)k_3} \quad \text{I.58}$$

A equação 58 é também obtida a partir da segunda derivada da equação de Autocatálise em  $t=0$ , cujo gráfico é apresentado na Figura I.16-C. Os gráficos na Figura I.16 foram simulados no software Geogebra. A Figura I.15-A traz a simulação das equações de Autocatálise e de F-W. A Figura I.16-B representa a primeira derivada da equação de Autocatálise,  $d[F]/dt$ , que pode ser interpretado como o gráfico da velocidade da reação, sendo que o ponto máximo da primeira derivada indica o ponto onde a reação tem velocidade máxima. Conforme pode ser observado na Figura I.16, este ponto coincide com o ponto médio da curva. A Figura I.16-C é o gráfico da segunda derivada da equação de Autocatálise,  $d^2[F]/dt^2$ , mostrando o ponto no qual este gráfico passa por  $x = 0$ , que pode ser interpretado



como o ponto de aceleração igual a zero. Esta interpretação matemática foi feita para a equação de F-W e pode ser encontrada no trabalho de Bentea, Finke e Watzky (BENTEA; WATZKY; FINKE, 2017). Por meio da análise do valor do ponto médio (P.M.), obtido da equação 58, pode-se ter uma ideia do progresso das reações, uma vez que reações mais lentas terão valores de P.M. maiores do que os obtidos para reações rápidas. A partir da simulação dos dados da Figura I.16-A foi constatado que a equação de F-W fornece o mesmo ajuste da equação de Autocatálise (I.55), respeitando as condições descritas anteriormente  $k_3 = k_2$  e  $k_1/k_2 = [\text{HO}]_0$ .

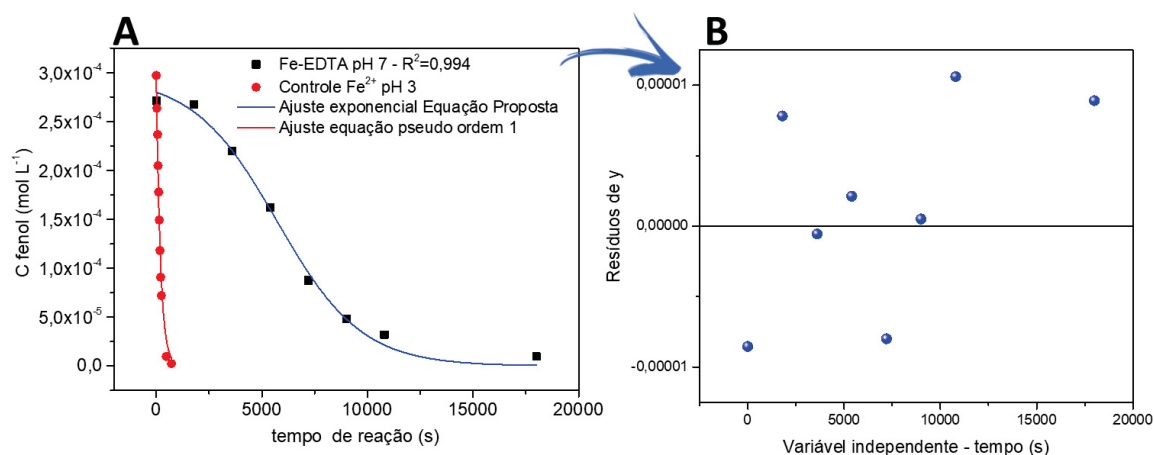
**FIGURA I. 16** (A) SIMULAÇÃO DAS EQUAÇÕES DE F-W (VERMELHO PONTILHADO) E AUTOCATÁLISE (PRETO CONTÍNUO) INDICANDO O PARÂMETRO RELATIVO A CONSTATANTE DE VELOCIDADE DO DECAIMENTO EXPONENCIAL (VERDE PONTILHADO). (B) PRIMEIRA DERIVADA DO GRÁFICO EM (A), E (C) SEGUNDA DERIVADA DO GRÁFICO EM (A)



Empregando ambas as equações, um ajuste satisfatório, isto é, com bom coeficiente de determinação (próximo a 1) e uma distribuição aleatória dos resíduos, pode ser observado

nos dados da decomposição do fenol em função do tempo de reação para as degradações catalisadas por  $\text{Fe}^{2+}$  em pH 7 e para as reações catalisadas por  $\text{Fe}^{3+}$  em pH 3. A Figura I.17 traz o ajuste para os dados anteriormente mostrados na Figura I.14, bem como uma comparação com o ajuste obtido para a reação catalisada por  $\text{Fe}^{2+}$  em meio ácido, ajustada com a equação de pseudo-primeira ordem (I.41).

**FIGURA I. 17** (A) AJUSTES FEITOS PARA O GRÁFICO DE DEGRADAÇÃO DE FENOL EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO PARA OS DADOS DA REAÇÃO CONDUZIDA EM pH 7 (AJUSTE AZUL) E EM pH 3 (AJUSTE VERMELHO) E (B) GRÁFICO DA DISPERSÃO DE RESÍDUOS DO AJUSTE FEITO COM A EQUAÇÃO PROPOSTA (AJUSTE AZUL)



O parâmetro que representa a constante de velocidade do decaimento exponencial teve exatamente o mesmo resultado para as duas equações e o segundo parâmetro calculado apresentou pequenas diferenças, conforme previsto nas simulações (Tabela I.2). Como pode ser observado na Tabela I.2, ao se dividir  $k_1$  da equação de F-W por  $k$ , obtém-se  $[\text{HO}]_0$ . Conforme mencionado anteriormente, este segundo parâmetro representa a constante de velocidade da etapa lenta na equação de F-W, e a concentração de radicais necessária para iniciar a decomposição do fenol na equação de Autocatálise. Logo, embora matematicamente equivalentes, estas duas equações diferem em seu significado químico.

A concentração de espécies intermediárias de reação, tais como espécies radicalares, é geralmente obtida por meio da aproximação do estado estacionário (HOUSE, 2007). Trabalhos envolvendo a aplicação da aproximação do estado estacionário para sistemas Fenton podem ser encontrados na literatura, embora as equações obtidas representem perfis exponenciais (CASTRO-ALFÉREZ *et al.*, 2017). Ao aplicar esta aproximação ao sistema de equações químicas proposto também são obtidas equações exponenciais, que não ajustam os perfis de degradação observados. Isto pode ser decorrente da aproximação feita para descrever este sistema. Apesar de o sistema de equações 51-53 descrever um sistema Fenton,

muitas outras reações acontecem paralelamente ao sistema apresentado, afetando a concentração dos intermediários de reação.

A tabela I.2 mostra que a reação de degradação do fenol realizada com  $\text{Fe}^{3+}$  em pH 3 (A) possui uma maior constante de velocidade do que a reação catalisada por  $\text{Fe}^{2+}$ -EDTA em pH 7 (B). Além disso, a análise do ponto médio das curvas (obtido com a equação I.58) mostra claramente que a reação (B) é mais lenta, o que pode ser visualizado na Figura I.18, que indica o P.M. para a reação catalisada por  $\text{Fe}^{2+}$ -EDTA.

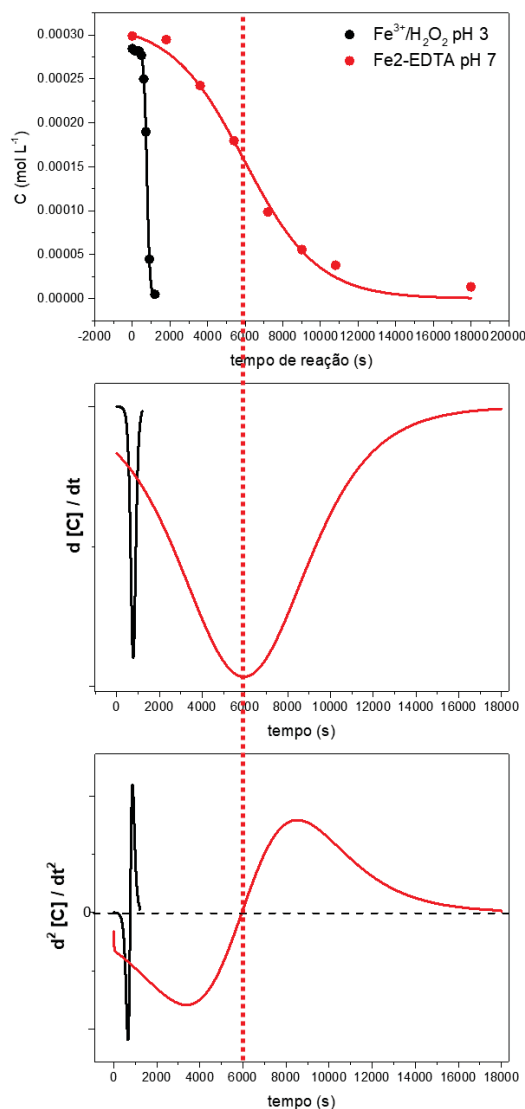
**TABELA I. 2** PARÂMETROS OBTIDOS COM O AJUSTE ÀS EQUAÇÕES NÃO LINEARES DE F-W E AUTOCATÁLISE I.54 AOS DADOS DE DEGRADAÇÃO DE FENOL EM (A) PH 3 COM  $\text{Fe}^{3+}$  E (B)  $\text{Fe}^{2+}$ -EDTA EM PH 7

	Equação	$k_1 / [\text{HO}]_0$	$k \text{ (L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$	$R^2$	P.M. (s)
<b>A</b>	F-W	$8,62 \times 10^{-7} \pm 7,80 \times 10^{-9}$	$43,6 \pm 0,045$	0,999	772
	Autocatálise	$1,97 \times 10^{-8} \pm 1,9 \times 10^{-10}$	$43,6 \pm 0,047$	0,999	
<b>B</b>	F-W	$2,32 \times 10^{-5} \pm 1,82 \times 10^{-7}$	$1,63 \pm 0,006$	0,993	5952
	Autocatálise	$1,42 \times 10^{-5} \pm 1,61 \times 10^{-7}$	$1,63 \pm 0,006$	0,993	

Este comportamento pode ser justificado pela geração mais lenta de radicais observada em pH 7, decorrente da especiação de ferro, uma vez que em pH próximo a 3 são predominantes as formas mais ativas para as reações de Fenton (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006). Além disto, o potencial de redução das espécies oxidantes apresenta menores valores conforme o pH aumenta. O potencial de redução do radical  $\text{HO}^\cdot$  varia de 2,59 V em pH 0 a 1,64 V em pH 14, o que certamente afeta a velocidade das reações em diferentes pH (PETRI *et al.*, 2011).

Apesar de tanto a equação de F-W quanto a de Autocatálise ajustarem os dados, esta última mostrou-se estatisticamente mais viável ao longo de todos os conjuntos de dados investigados, conforme será discutido na seção 5.6. Desta maneira, os dados apresentados para a discussão dos interferentes de reação serão ajustados com a equação de Autocatálise.

**FIGURA I. 18** REAÇÃO DE DEGRADAÇÃO DO FENOL CATALISADA POR  $\text{Fe}^{2+}$ -EDTA (LINHAS VERMELHAS) E  $\text{Fe}^{3+}$  (LINHAS PRETAS)



### 5.3 Estudo da reação de Fenton ( $\text{Fe}^{2+}$ e $\text{Fe}^{3+}$ ) em diferentes temperaturas

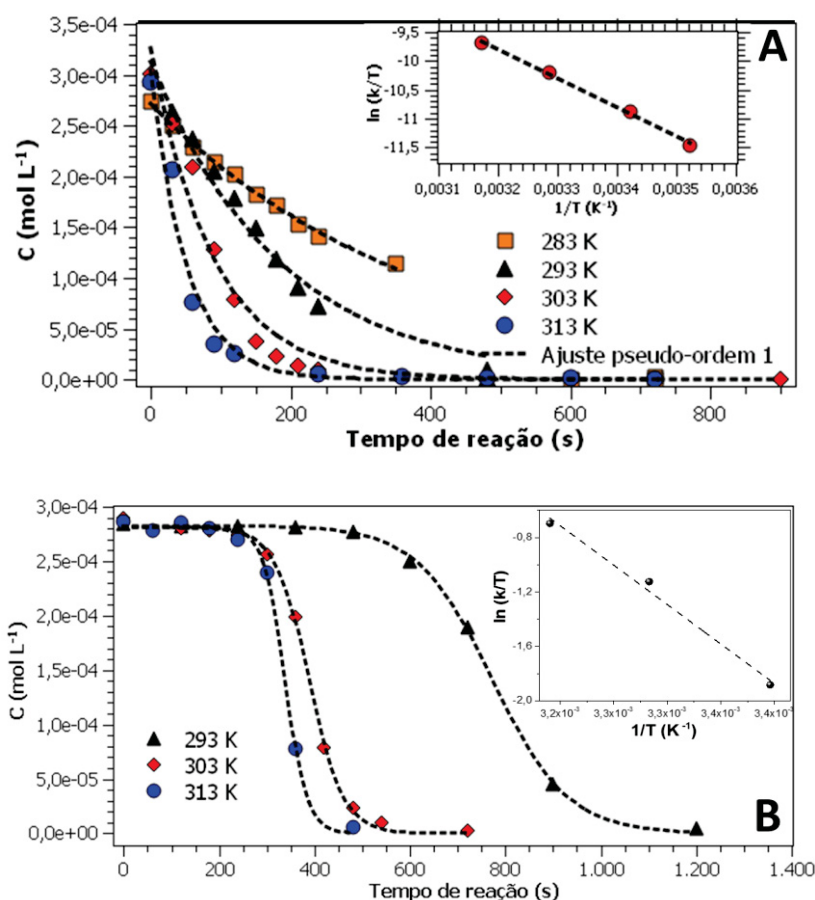
Empregando a equação de pseudo-primeira ordem para ajustar os dados da degradação de fenol por Fenton catalisado por  $\text{Fe}^{2+}$ , e a equação de Autocatálise para ajustar os dados da catálise por  $\text{Fe}^{3+}$ , um estudo em diferentes temperaturas foi realizado. Este estudo teve como objetivo a investigação da dependência das constantes de velocidade com a temperatura e a aquisição de parâmetros termodinâmicos referentes ao estado de transição (complexo ativado), sendo realizado por meio do ajuste à equação de Eyring, apresentada a seguir (equação 59).

$$\ln \frac{k}{T} = -\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \frac{1}{T} + \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad \text{I.59}$$

Nesta equação,  $k$  é a constante de velocidade,  $T$  a temperatura absoluta,  $R$  a constante dos gases ( $8,314 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  $k_B$  a constante de Boltzmann ( $1,380 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ),  $h$  a constante de Planck ( $6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$ ),  $\Delta H^\ddagger$  a entalpia de ativação e  $\Delta S^\ddagger$  a entropia de ativação. Se a reação segue o comportamento usual, o gráfico de  $\ln k/T$  em função de  $1/T$  irá exibir uma tendência linear. O valor da energia livre de Gibbs de ativação deve ser obtido da equação fundamental da termodinâmica,  $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger$  (HOUSE, 2007).

O fato de ambas as reações terem apresentado um perfil linear quando ajustadas à equação de Eyring (Figura I.19 e Tabela I.3) sugere um aumento linear da constante de velocidade com o aumento da temperatura, indicando que o mecanismo das reações estudadas não sofre alteração na faixa de temperatura avaliada. O fato da entropia de transição possuir valor negativo indica que o complexo ativado é formado pela associação dos reagentes, o que é coerente com a adição de radicais hidroxila à estrutura do fenol.

**FIGURA I. 19** (A) REAÇÃO DE DEGRADAÇÃO DE FENOL CATALISADA POR  $\text{Fe}^{2+}$  AJUSTADA A UM PERFIL DE PRIMEIRA ORDEM E (B) CATÁLISE POR  $\text{Fe}^{3+}$  AJUSTADA COM A EQUAÇÃO DE AUTOCATÁLISE. OS GRÁFICO INSERIDOS SÃO OS AJUSTES À EQUAÇÃO DE EYRING

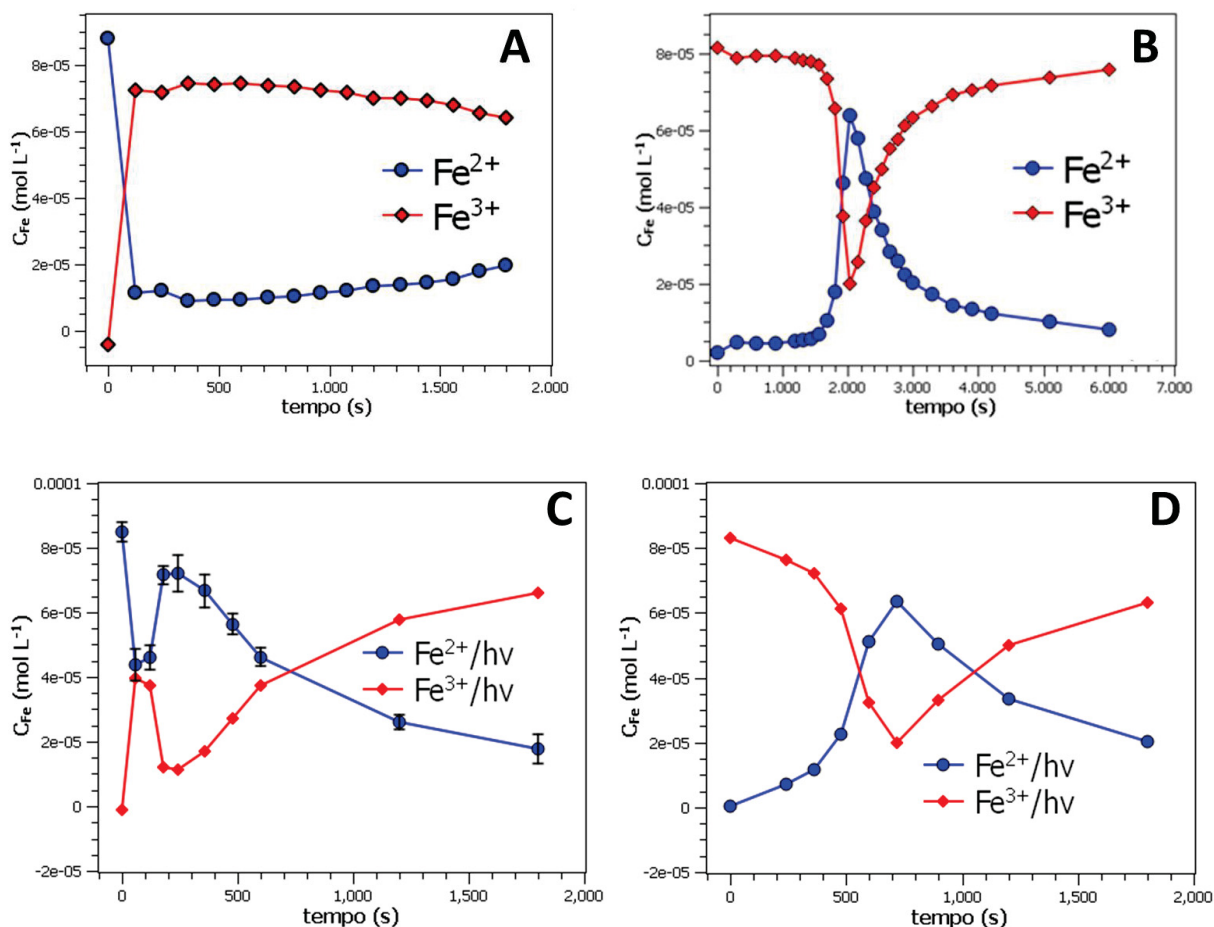


**TABELA I. 3** VALORES OBTIDOS PARA AS CONSTANTES DE VELOCIDADE E OS COEFICIENTES DE REGRESSÃO OBTIDOS POR MEIO DOS AJUSTES DESCRITOS ANTERIORMENTE, E PARÂMETROS TERMODINÂMICOS OBTIDOS COM A EQUAÇÃO DE EYRING

T (K)	Fe <sup>2+</sup>		Fe <sup>3+</sup>	
	k (s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	k <sub>2</sub> (L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
283.15	2,99x10 <sup>-3</sup> ±10 <sup>-9</sup>	0.995	-	-
293.15	5,43x10 <sup>-3</sup> ±10 <sup>-9</sup>	0.982	44,8±1,7	0.999
303.15	1,12x10 <sup>-2</sup> ±10 <sup>-8</sup>	0.964	99,0±6,0	0.998
313.15	1,96x10 <sup>-2</sup> ±10 <sup>-8</sup>	0.980	156,0±14,0	0.990
ΔH <sup>‡</sup> kJ mol <sup>-1</sup>	42,4		44,6	
ΔG <sup>‡</sup> kJ K <sup>-1</sup>	84,4		62,5	
ΔS <sup>‡</sup> J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	-143		-60,8	

As reações foram repetidas para realização do monitoramento da especiação do ferro pelo método da orto-fenantrolina. Um período de indução na conversão de Fe<sup>3+</sup> para Fe<sup>2+</sup> foi observado na catálise iniciada na presença de Fe<sup>3+</sup> (Figura I.20-B). Este período de indução coincide com o observado para a degradação do fenol. Após o consumo do substrato a concentração de Fe<sup>3+</sup> no sistema sofreu um aumento repentino. Durante a catálise iniciada por Fe<sup>2+</sup>, uma rápida redução na concentração de Fe<sup>2+</sup> para gerar Fe<sup>3+</sup> foi observada, e este perfil foi mantido durante a degradação do fenol (Figura I.20-A). Este perfil é coerente com a rápida geração de radicais hidroxila, o que causa o aparecimento de uma cinética de pseudo-primeira ordem para a catálise iniciada por Fe<sup>2+</sup>. Na presença de radiação (Figura I.20 C e D) a catálise iniciada por Fe<sup>2+</sup> apresentou um leve decaimento na concentração desta espécie no início do processo, sendo posteriormente regenerada em decorrência da foto-redução de Fe<sup>3+</sup> (reações I.18 e 19). Devido ao processo de foto-redução de Fe<sup>3+</sup>, a conversão de Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup> é mais rápida nas reações foto-assistidas do que nas reações realizadas na ausência de radiação, conforme pode-se constatar ao comparar os perfis das Figuras I.20-B e 20-C.

**FIGURA I. 20** MONITORAMENTO DA ESPECIAÇÃO DE FERRO NA CATÁLISE POR FENTON (A)  $\text{Fe}^{2+}$  E (B)  $\text{Fe}^{3+}$  E POR FOTO-FENTON (C)  $\text{Fe}^{2+}$  E (D)  $\text{Fe}^{3+}$  (A LINHA UNINDO OS PONTOS É SOMENTE PARA GUIAR OS OLHOS)



#### 5.4 Avaliação de espécies interferentes e sequestrantes na degradação de fenol: monitoramento da formação de espécies radicalares, da decomposição do $\text{H}_2\text{O}_2$ e da especiação do ferro

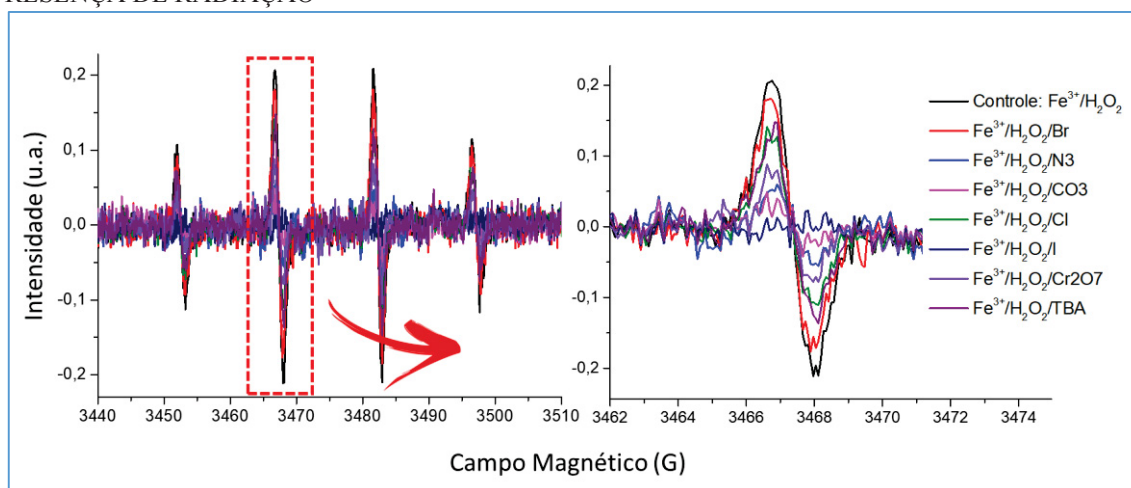
Os interferentes e sequestrantes avaliados foram empregados nas reações de degradação de fenol, sendo avaliados os seguintes parâmetros: efeito da presença do sequestrante/interferente na constante de velocidade da reação de degradação, na decomposição do peróxido de hidrogênio e na especiação do ferro. Além disto, a formação de radicais foi avaliada pela técnica de Spin-Trapping por EPR. As reações foram catalisadas por  $\text{Fe}^{2+}$  e por  $\text{Fe}^{3+}$ , na ausência de radiação e na presença de radiação (processos Fenton e foto-Fenton). Apenas na presença de radiação, após uma hora a porcentagem de degradação de fenol foi inferior a 5 %, o que indica que, nas condições empregadas, a fotólise não contribui significativamente para os perfis de degradação monitorados. As condições empregadas em todos os estudos foram: Concentração de catalisador ( $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ ) de  $90 \mu\text{mol L}^{-1}$ ; Concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $3 \text{ mmol L}^{-1}$  e concentração das espécies interferentes de  $6 \text{ mmol L}^{-1}$ . O capturador de radicais DMPO, empregado nos estudos de EPR, foi usado na



concentração de 40 mmol L<sup>-1</sup>. Experimentos de referência foram realizados anteriormente a cada experimento de EPR conduzido na presença de interferentes/sequestrantes, para comparação dos sinais. Todas as reações foram realizadas em pH 3, sendo o ajuste do pH realizado após a adição das espécies interferentes/sequestrantes. As espécies interferentes / sequestrantes utilizadas foram: o álcool terc-butanol (TBA); as espécies iônicas azida de sódio (NaN<sub>3</sub>), carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), cloreto de sódio (NaCl); as espécies iônicas e oxidantes iodeto de potássio (KI), dicromato de potássio (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) e bromato de potássio (KBrO<sub>3</sub>); e a espécie iônica redutora bissulfito de sódio (NaHSO<sub>3</sub>).

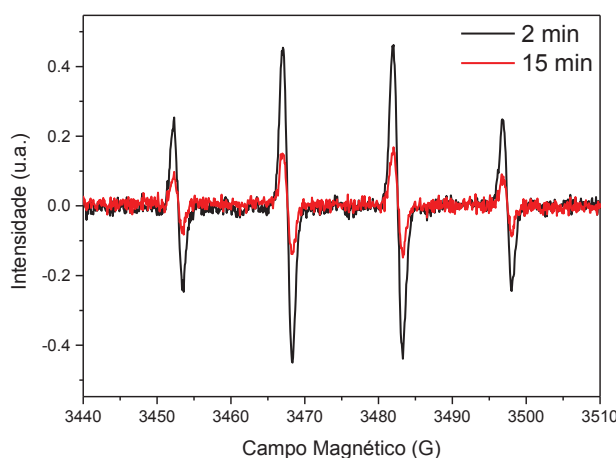
Os espectros de EPR foram obtidos nas condições descritas anteriormente na seção 4.4.3 dos Métodos, e a intensidade pico a pico do segundo sinal do aduto DMPO-OH foi empregada para comparação entre os sinais da reação de referência, feita na ausência de espécies interferentes, com os sinais obtidos na presença das espécies interferentes, conforme indica a Figura I.21. Foi observado que o tempo de 2 minutos de reação era ideal para o monitoramento dos sinais de EPR, visto que em tempos superiores a redução do sinal era expressiva, provavelmente devido a degradação dos adutos (Figura I.22). Este resultado também indica que o tempo para monitoramento dos radicais deve ser muito bem controlado, para não comprometer a interpretação dos dados.

**FIGURA I. 21** ESPECTROS DE EPR MOSTRANDO A FORMAÇÃO DO ADUTO DMPO-OH OBTIDOS NA PRESENÇA DE ESPÉCIES INTERFERENTES PARA A REAÇÃO CATALISADA POR Fe<sup>3+</sup> NA PRESENÇA DE RADIAÇÃO





**FIGURA I. 22** MONITORAMENTO DO SINAL DE EPR REFERENTE AO SINAL DE DMPO-OH EM TEMPOS DISTINTOS DE REAÇÃO

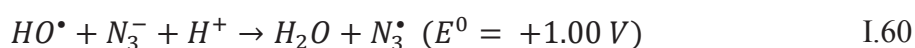


#### 5.4.1 Azida ( $N_3^-$ ):

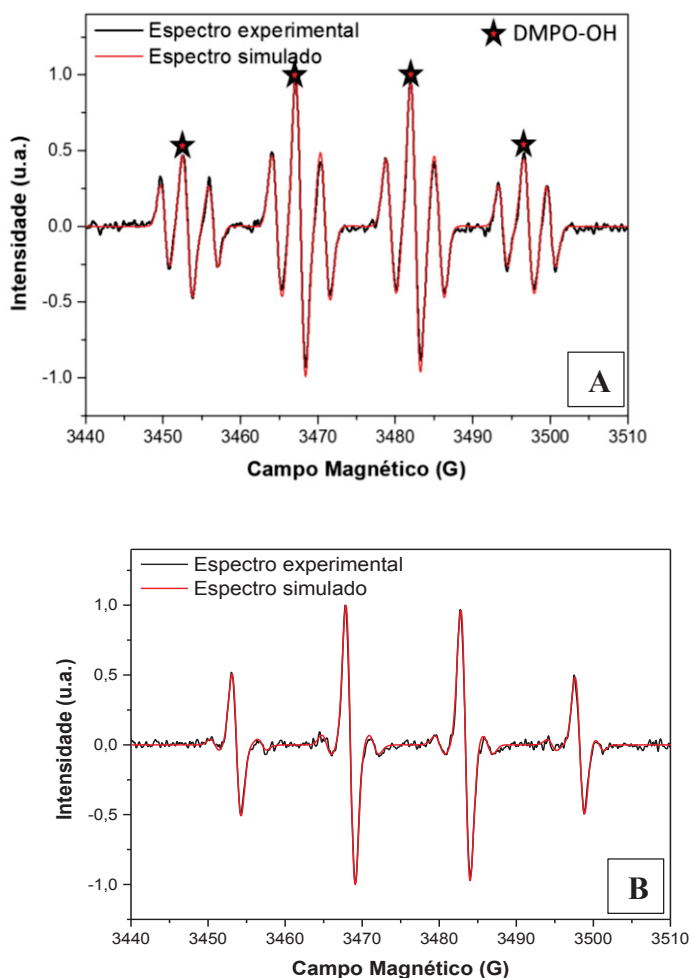
A azida sódica é usualmente utilizada como um sequestrante de oxigênio singlete em processos avançados de oxidação foto-assistidos, espécie formada por meio da foto-excitação do oxigênio molecular (RODRÍGUEZ *et al.*, 2015). Apesar de poder atuar na formação do radical superóxido, de acordo com a literatura, o oxigênio dissolvido é relevante nas reações de Fenton realizadas com elevada concentração de  $H_2O_2$  em etapas posteriores ao ataque do radical OH, por meio da formação de radicais peróxido-orgânicos que favorecem o processo de mineralização (UTSET *et al.*, 2000).

A azida é capaz de formar complexos com  $Fe^{2+}$  e com  $Fe^{3+}$ , porém a interação com o  $Fe^{2+}$  é mais fraca, e este ligante é facilmente deslocado pelo peróxido de hidrogênio (GRAF *et al.*, 1984). Durante os experimentos, a formação de um complexo com coloração alaranjada foi observada.

Durante os processos de Fenton catalisados por  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  e no foto-Fenton catalisado por  $Fe^{3+}$  uma redução de aproximadamente 70 % na formação do aduto DMPO- $HO\cdot$  foi observada, o que indica a captura dos radicais  $HO\cdot$  pela azida, favorável segundo a reação 60. No foto-Fenton catalisado por  $Fe^{2+}$  foi observado uma redução de 25 % no sinal de DMPO-OH. Conforme indica a Figura I.23-A, os adutos DMPO-OH e DMPO- $N_3$  encontram-se sobrepostos.



**FIGURA I. 23** ESPECTRO DE EPR COM DMPO MOSTRANDO FORMAÇÃO DO RADICAL AZIDA NA REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO CATALISADA POR (A)  $\text{Fe}^{2+}$  NA PRESENÇA E (B) NA AUSÊNCIA DE RADIAÇÃO



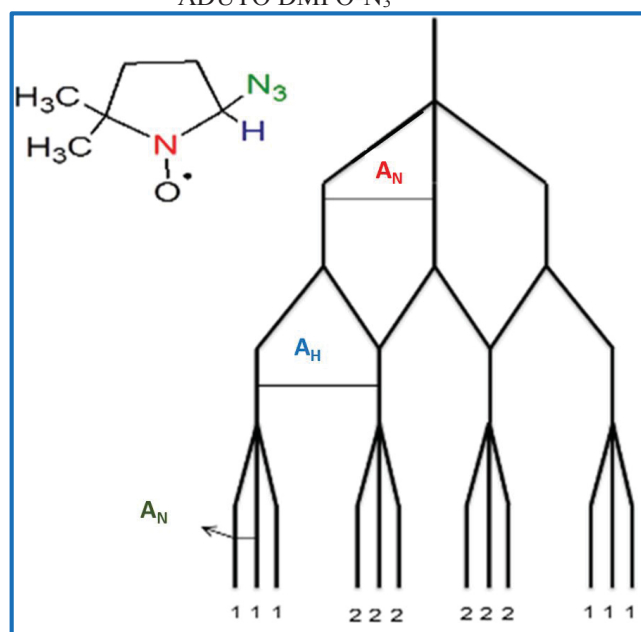
Utilizando a ferramenta EasySpin em ambiente Matlab é possível estimar a contribuição de cada espécie nos espectros da Figura I. 23. As simulações realizadas indicaram que o espectro A, adquirido na presença de  $\text{Fe}^{2+}$  e radiação, é constituído por cerca de 25% do aduto DMPO-OH e 75% de DMPO-  $\text{N}_3$ . Isto indica que nas condições estudadas há uma predominância de radica azida no meio reacional. Uma vez que os espectros de EPR foram adquiridos transcorridos 2 minutos de reação, pode-se afirmar apenas a composição neste tempo. Os valores para as constantes de acoplamento hiperfino obtidos para a azida foram:  $A_N=14,7$  G,  $A_H\beta = 14,7$  G, e  $A_N\gamma = 3,0$  G.

Para as reações catalisadas por  $\text{Fe}^{2+}$  na ausência de radiação (espectro da Figura I.23-B), a contribuição do radical azida na geração de adutos com DMPO foi menos significativa, sendo de apenas 20%. É possível inferir que a presença do radical azida se deve à reação entre este íon e o radical hidroxila, uma vez que a velocidade de formação do radical  $\text{HO}\cdot$  é maior na reação de foto-Fenton. Além disto, não foi observada a formação de radical azida

nos experimentos catalisados por  $\text{Fe}^{3+}$ . Conforme mencionado anteriormente, a azida interage mais fortemente com  $\text{Fe}^{3+}$  do que com  $\text{Fe}^{2+}$ , podendo-se inferir que o complexo formado reduz a interação entre o ferro e o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , e, conseqüentemente, a formação de radicais hidroxila. Desta forma, na catálise iniciada por  $\text{Fe}^{3+}$ , menos radicais estão disponíveis para reagir com íon azida, e menos íons azida estão livres para reagir com os radicais, levando a menor contribuição do radical azida no espectro.

Para comprovar visualmente a sobreposição dos sinais de DMPO-OH e DMPO- $\text{N}_3$ , um diagrama de Pascal pode ser construído para os possíveis acoplamentos hiperfinos, conforme feito anteriormente na introdução para o DMPO-OH (Figura I. 8). Neste caso, observa-se que o sinal de DMPO- $\text{N}_3$  é formado por quatro tripletes resultantes do acoplamento do elétron com um dos átomos de nitrogênio do radical azida (em verde na Figura I.24), sendo que os sinais no meio do espectro possuem a mesma intensidade (2:2:2). Conforme observado na Figura I.23-A, a intensidade dos sinais é diferente do esperado caso apenas o DMPO- $\text{N}_3$  estivesse presente.

**FIGURA I. 24** REPRESENTAÇÃO DOS ACOPLAMENTOS HIPERFINOS POSSÍVEIS PARA O ADUTO DMPO- $\text{N}_3$

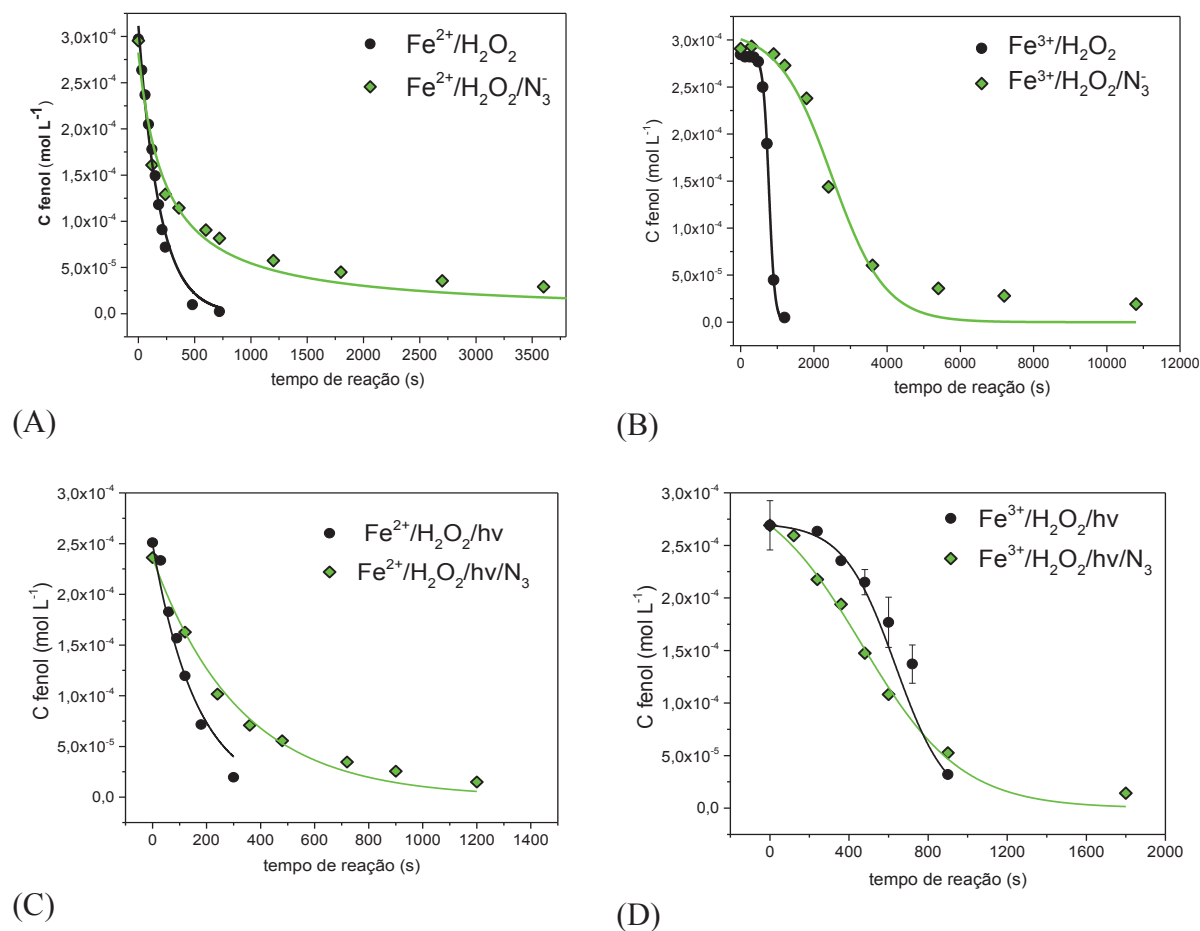


(FONTE: SCHNEIDER, 2017)

A presença da azida também inibiu a degradação do fenol, sendo que uma redução de aproximadamente 20 % na constante de velocidade de pseudo-primeira ordem foi observada para a catálise com  $\text{Fe}^{2+}$  (de 0,005 para 0,002  $\text{s}^{-1}$ , Figura I.25-A). Na catálise com  $\text{Fe}^{3+}$ , a redução na constante de velocidade foi mais expressiva, e uma redução de 43,5 para 19,8  $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$  foi observada (Figura I.25-B). A velocidade da reação também foi reduzida na presença de radiação. Porém, conforme pode se observar na figura I.25-D, a presença deste íon de fato acelera o início da reação na presença de  $\text{Fe}^{3+}$ , embora o decaimento

exponencial seja evidentemente mais lento, o que leva ao menor valor da constante de velocidade (Tabela I.4). Conforme é observado na Tabela I.4, o ponto médio (P.M.) para a reação de foto-Fenton na presença azida (460 s) é mais baixo do que a reação referência (688 s). A análise da especiação de ferro apresentada a seguir pode fornecer uma explicação para este fenômeno.

**FIGURA I. 25** REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DE FENOL POR (A E B) FENTON E (C E D) FOTO-FENTON NA PRESENÇA DE AZIDA



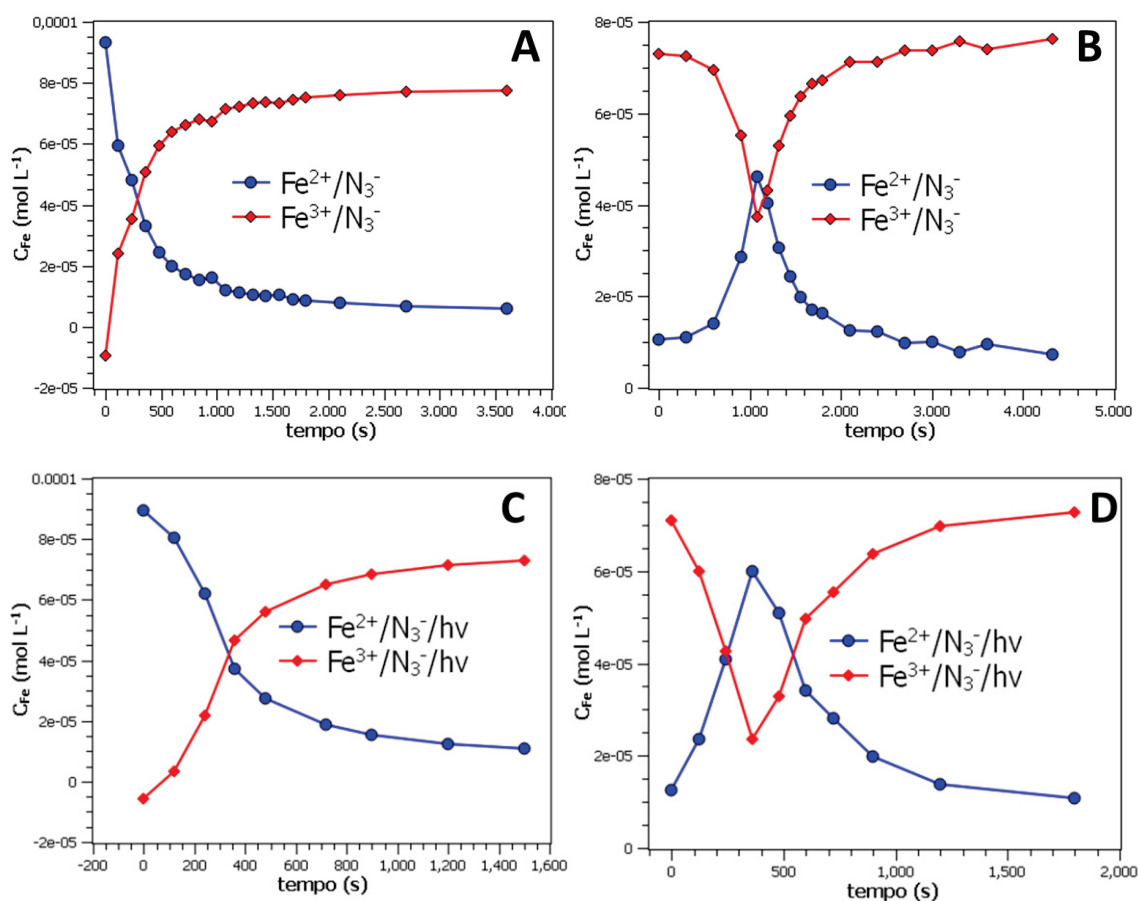
A especiação de ferro feita na ausência de radiação apresentada na Figura I.26 A e B indica que as reações catalisadas por  $\text{Fe}^{2+}$  apresentaram um aumento contínuo na geração de  $\text{Fe}^{3+}$  a partir de  $\text{Fe}^{2+}$ , enquanto que as catalisadas por  $\text{Fe}^{3+}$  apresentaram o período de indução, observado também para a degradação de fenol e de peróxido de hidrogênio. A análise da especiação de ferro feita na presença de radiação pode fornecer uma explicação para o fato de a azida ter acelerado o início da decomposição do fenol, observado na Figura I.25-D. Conforme é observado no gráfico da Figura I.26-D, a conversão de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  é significativamente mais rápida do que a referência feita na ausência de interferentes, apresentada anteriormente na Figura I.20-D. Logo, é provável que o ligante azida do

complexo formado entre este íon e o  $\text{Fe}^{3+}$  seja capaz de promover transferência de carga, como normalmente se observa entre ligantes contendo nitrogênio e  $\text{Fe}^{3+}$  na presença de radiação (GLIGOROVSKI *et al.*, 2015; GRAF *et al.*, 1984). Porém, a formação de  $\text{Fe}^{2+}$  não implica no aumento da constante de velocidade da degradação do fenol, uma vez que o fenol compete com a azida pelos radicais formados. Neste caso, a única consequência é a redução do período de indução para a decomposição do fenol.

**TABELA I. 4** VALORES DAS CONSTANTES CINÉTICAS OBSERVADAS NAS REAÇÕES CATALISADAS POR  $\text{Fe}^{2+}$  E  $\text{Fe}^{3+}$  NA PRESENÇA DE AZIDA

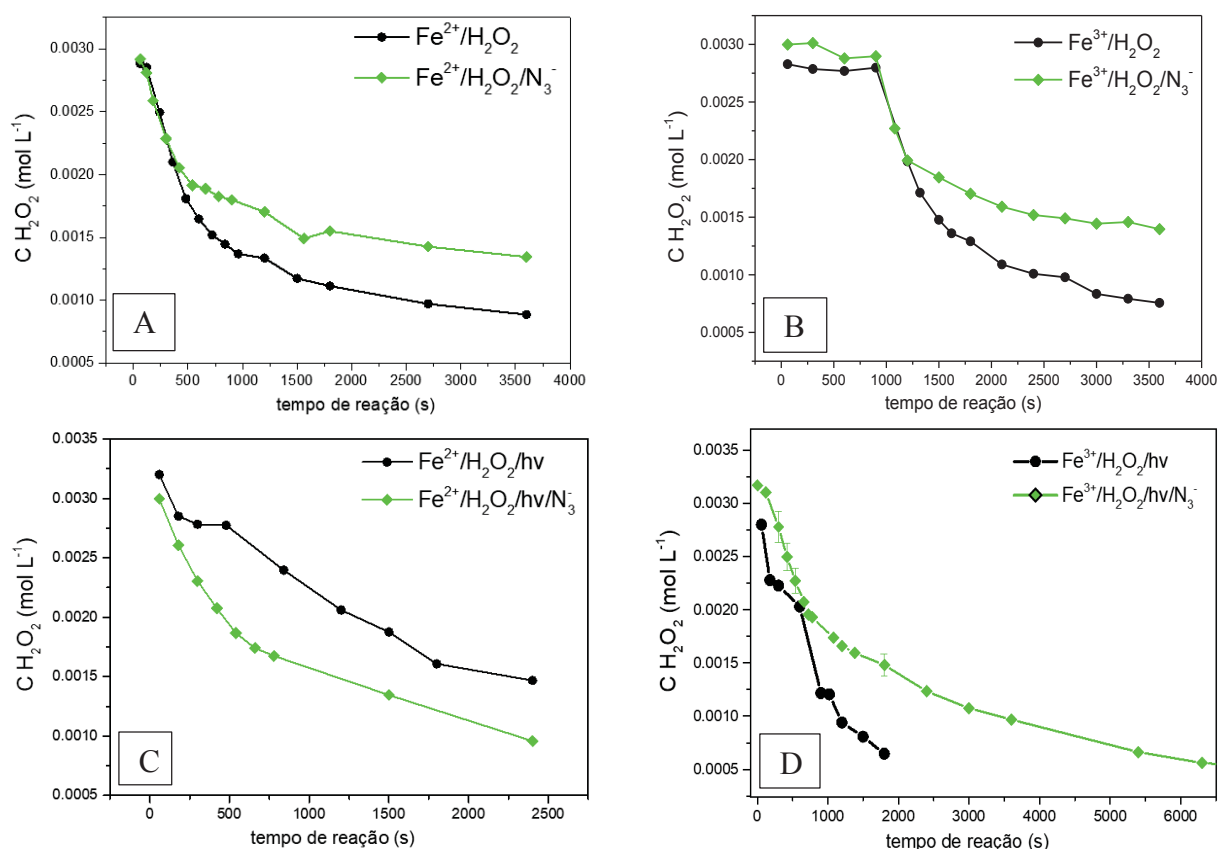
	$\text{Fe}^{2+} k_{\text{obs}} (\text{s}^{-1})$	$R^2$	$\text{Fe}^{3+} k_3 (\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1})$	$R^2$	P.M. (s)
<b>Ref.</b>	$5,31 \times 10^{-3} \pm 3,10 \times 10^{-4}$	0,985	$43,5 \pm 0,05$	0,999	772
<b><math>\text{N}_3^-</math></b>	$1,80 \times 10^{-3} \pm 4,10 \times 10^{-4}$	0,833	$19,5 \pm 0,17$	0,971	967
<b>Ref./hv</b>	$6,12 \times 10^{-3} \pm 5,20 \times 10^{-4}$	0,966	$25,95 \pm 0,09$	0,998	688
<b><math>\text{N}_3^-/\text{hv}</math></b>	$3,11 \times 10^{-3} \pm 1,45 \times 10^{-4}$	0,989	$12,54 \pm 0,06$	0,993	460

**FIGURA I. 26** ESPECIAÇÃO DE FERRO NAS REAÇÕES DE FENTON E FOTO-FENTON CATALISADAS POR (A,C)  $\text{Fe}^{2+}$  E (B,D)  $\text{Fe}^{3+}$  NA PRESENÇA DE AZIDA (A LINHA UNINDO OS PONTOS É SOMENTE PARA GUIAR OS OLHOS)



Uma vez que o  $\text{H}_2\text{O}_2$  encontra-se em excesso na reação, a modificação do perfil de decomposição desta espécie pode não afetar diretamente a degradação do fenol, pois os radicais formados estão em maior concentração em relação ao fenol. Conforme se observa na figura a seguir, a decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  é modificada na presença dos interferentes. Para as reações de Fenton (I.25 A e B) o perfil de decomposição é inicialmente semelhante nas reações feitas na presença e na ausência de azida, mas depois tornam-se mais lentas na presença deste interferente. Para as reações de foto-Fenton a decomposição é ligeiramente mais rápida na presença de azida para a catálise iniciada por  $\text{Fe}^{2+}$ , e mais lenta na catálise iniciada por  $\text{Fe}^{3+}$ . É interessante perceber que na presença de azida, a mudança na taxa de decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ocorre quando há maior concentração de  $\text{Fe}^{3+}$  de acordo com os ensaios de especiação de ferro mostrados anteriormente. Por exemplo, de acordo com o gráfico da figura I.27-A, na presença de azida há uma mudança na taxa de decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  em aproximadamente 500 s, que corresponde ao tempo no qual há maior formação de  $\text{Fe}^{3+}$  de acordo com o gráfico da figura I.26-A. Novamente, este é um indício da redução da velocidade de decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  em decorrência da formação do complexo entre  $\text{Fe}^{3+}$  e azida.

**FIGURA I. 27** PERFIL DE DECOMPOSIÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO EM (A E B) FENTON E (C E D) FOTO-FENTON NA PRESENÇA DE AZIDA (A LINHA UNINDO OS PONTOS É SOMENTE PARA GUIAR OS OLHOS)



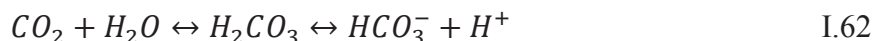
Considerando que a presença do íon azida inibiu as reações de Fenton, reduziu o sinal de DMPO-OH tanto na presença quanto na ausência de radiação, e que a formação do radical azida foi observada em algumas reações, o uso deste íon como sequestrante de  $^1\text{O}_2$  é questionável. Esta espécie pode reagir e abstrair radicais hidroxila, o que indica sua baixa especificidade como sequestrante de radical, além de formar o  $\text{N}_3^\bullet$ , que poderia interferir na degradação do substrato.

#### 5.4.2 Carbonato

Os íons carbonato e bicarbonato são conhecidos sequestrantes de radicais  $\cdot\text{OH}$  (ANDREOZZI, 1999). De acordo com a reação 61, estas espécies reagem para formar o radical carbonato,  $\text{CO}_3^{\bullet-}$ , que é um radical menos oxidante se comparado ao radical  $\cdot\text{OH}$  ( $\text{CO}_3^{\bullet-}/\text{CO}_3^{2-}$ ,  $E^0 = 1,50 \text{ V}$ ). Considerando que abaixo do pH 6, a maior parte do carbono inorgânico dissolvido encontra-se como  $\text{CO}_2$  livre, é possível dizer que esta espécie, em equilíbrio com bicarbonato segundo a reação a seguir, interferiu nas reações (PEDERSEN; COLMER; SAND-JENSEN, 2013).

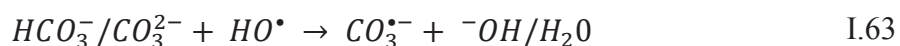


Esta equação é resultante da soma entre as seguintes reações elementares, uma vez que em solução a espécie  $\text{CO}_2$  predomina em relação à  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .

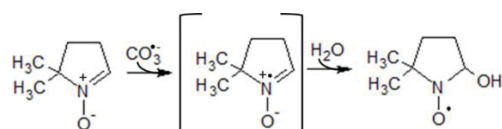


Na presença do íon bicarbonato, o complexo  $[\text{FeHCO}_3]^+$  pode ser encontrado em solução (FOUILLAC; CRIAUD, 1984; SUN; NESIC, 2006) e participar das reações de Fenton.

A análise da formação de radicais  $\cdot\text{OH}$  por EPR indicou uma redução de 70% na intensidade do aduto DMPO-OH na reação de Fenton catalisada por  $\text{Fe}^{2+}$ . Nesta mesma reação, a constante de velocidade da degradação do fenol foi reduzida de 0,0053 para 0,0031  $\text{s}^{-1}$  (Figura I.28-A). A influência do bicarbonato nas reações foto assistidas é mais significativa, conforme pode ser observado nas Figuras I.28 C e D e na Tabela I.5. É portanto provável que a radiação possa influenciar na formação do radical carbonato. Logo, é possível que o íon bicarbonato, ainda que em baixas concentrações, tenha interferido no sistema. O consumo deste íon segundo a reação I.63 pode ter deslocado o equilíbrio apresentado anteriormente (I.61) para favorecer a formação de  $\text{HCO}_3^{\bullet-}$ .

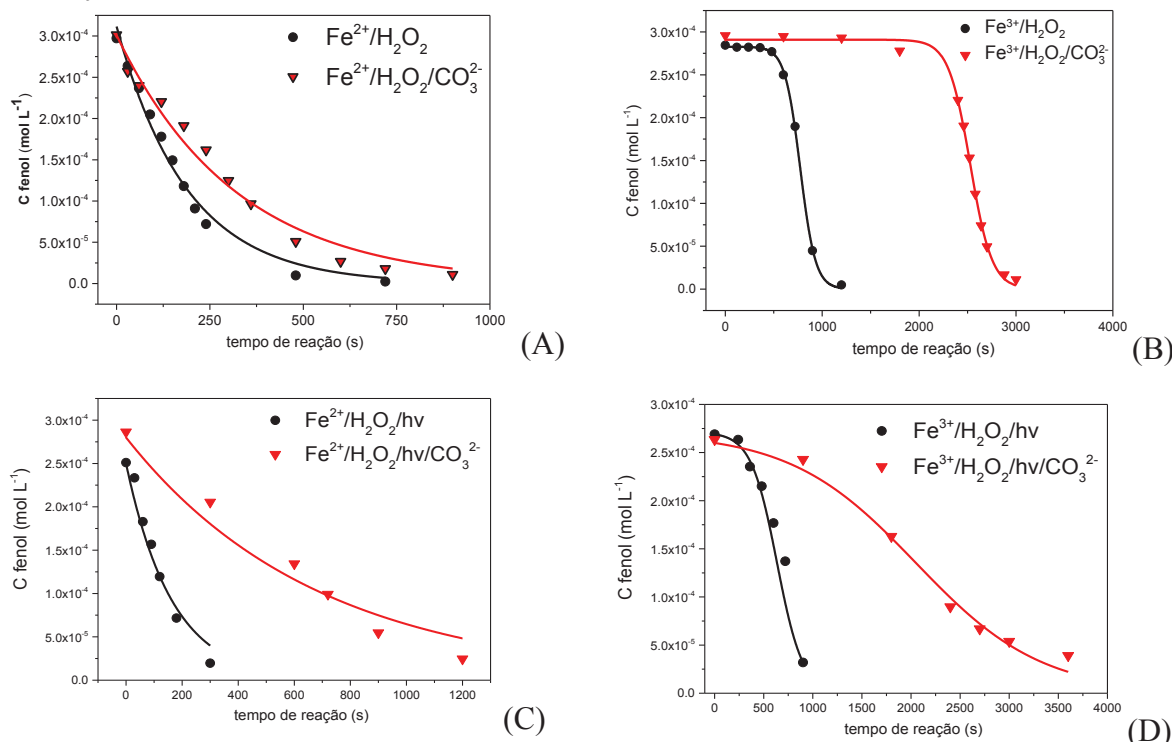


Apesar de não terem sido observados por EPR, a formação do radical carbonato pode ser inferida por meio dos resultados encontrados na presença desta espécie para a reação de foto-Fenton com  $\text{Fe}^{2+}$ . Nesta reação, um aumento de 202 % na intensidade do aduto DMPO-OH foi observado. Entretanto, este aumento não representa um aumento na formação de radicais OH, visto que o radical carbonato é capaz de reagir com o DMPO e formar um aduto instável, que forma o DMPO-OH segundo a reação 64 (BONINI *et al.*, 2004). Desta forma, a intensidade dos sinais observados nesta reação é uma soma dos adutos de DMPO-OH formados na reação de decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  com os adutos formados pela reação com radicais carbonato.



I.64

**FIGURA I. 28** DEGRADAÇÃO DE FENOL EM (A E B) FENTON E (C E D) FOTO-FENTON NA PRESENÇA DE CARBONATO



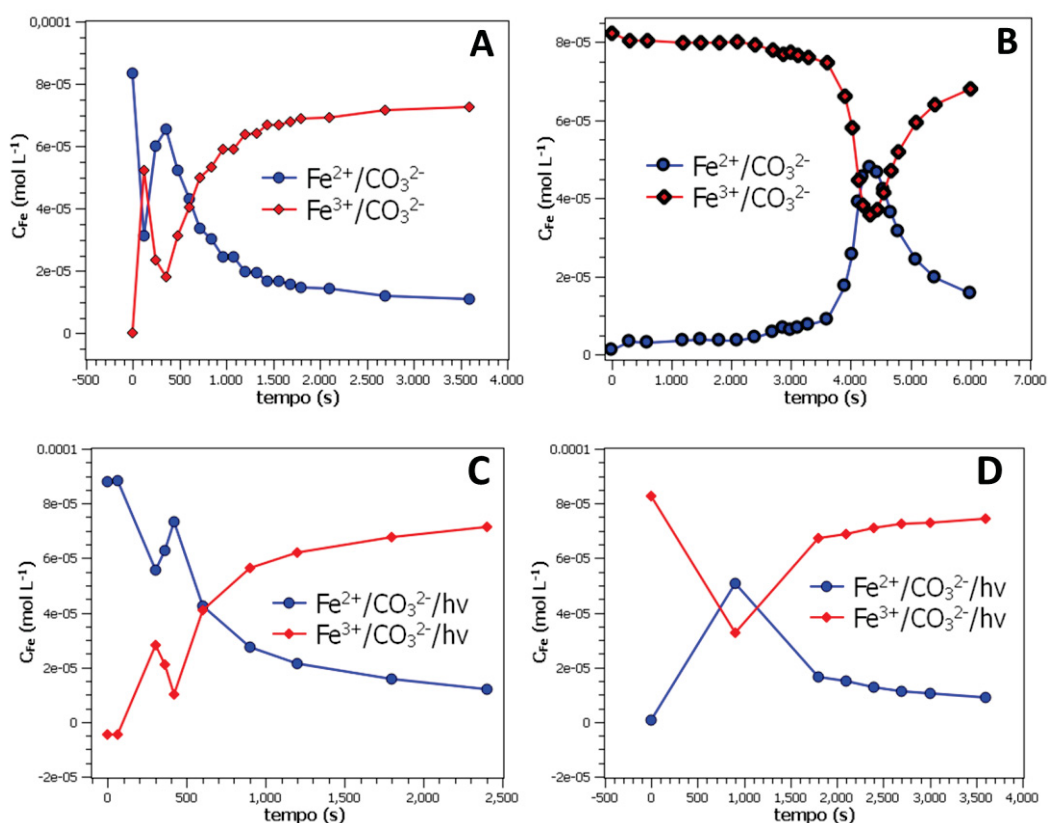
**TABELA I. 5** VALORES PARA AS CONSTANTES DE VELOCIDADE DAS REAÇÕES DE FENTON E FOTO-FENTON NA PRESENÇA DE CARBONATO

	$\text{Fe}^{2+}$ $k_{\text{obs}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\text{R}^2$	$\text{Fe}^{3+}$ $k_3$ ( $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) *	$\text{R}^2$	P.M. (s)
<b>Ref.</b>	$5,31 \times 10^{-3} \pm 3,10 \times 10^{-4}$	0,985	$43,5 \pm 0,05$	0,999	772
<b><math>\text{CO}_3^{2-}</math></b>	$3,12 \times 10^{-3} \pm 2,15 \times 10^{-4}$	0,978	$31,2 \pm 0,03$	0,957	2479
<b>Ref./hv</b>	$6,12 \times 10^{-3} \pm 5,20 \times 10^{-4}$	0,966	$25,9 \pm 0,09$	0,998	688
<b><math>\text{CO}_3^{2-}/\text{hv}</math></b>	$1,47 \times 10^{-3} \pm 1,38 \times 10^{-4}$	0,960	$5,74 \pm 0,02$	0,990	2031

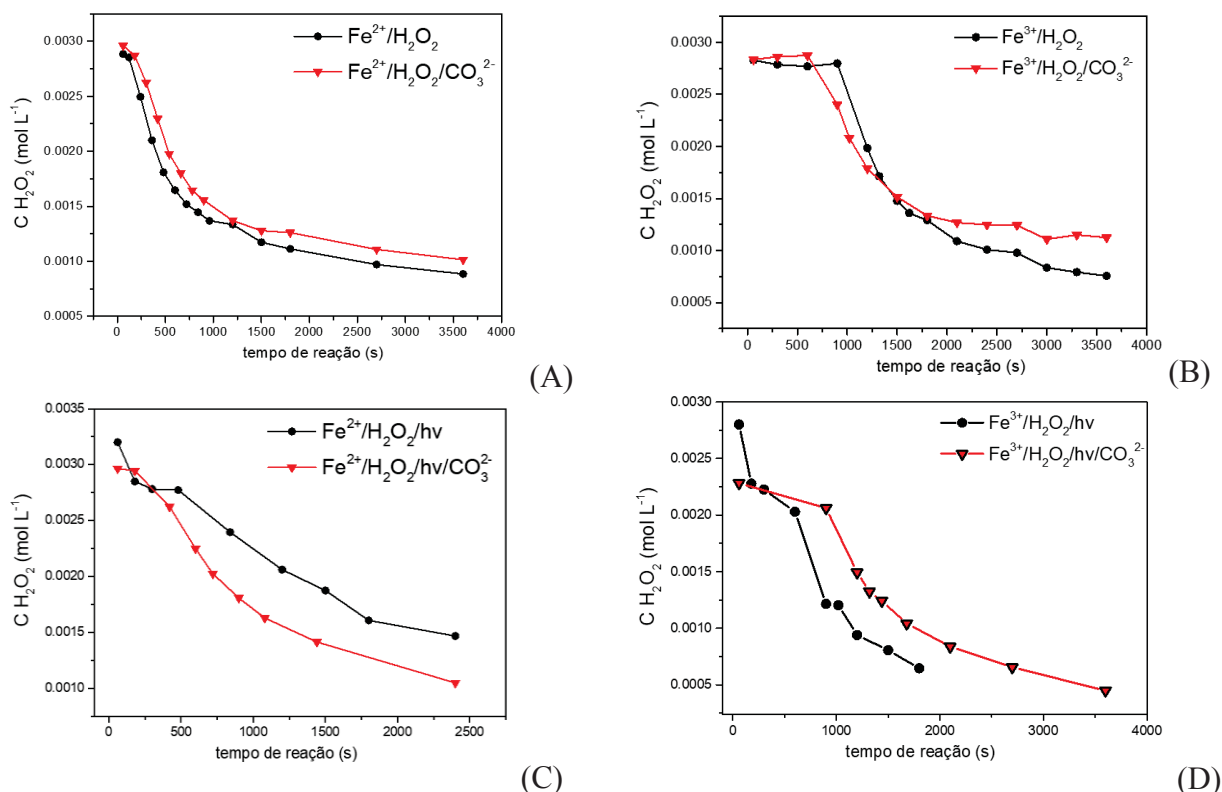


A especiação de ferro apresentada na Figura I.29 indica que as reações catalisadas por  $\text{Fe}^{2+}$  apresentam um período onde há predominância da espécie de  $\text{Fe}^{2+}$ , seguida por aumento contínuo da concentração de  $\text{Fe}^{3+}$  (A e C), enquanto que a catalisada por  $\text{Fe}^{3+}$  (B) apresenta o período de indução, observado também para a degradação de fenol e de peróxido de hidrogênio (Figura 30-B). Na reação de foto-Fenton iniciada por  $\text{Fe}^{3+}$  o período de indução é menor, tanto na degradação de fenol, na especiação de ferro e na decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Figuras 28, 29 e 30 - D). De maneira geral, a decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi pouco afetada pela presença do bicarbonato (Figura I.30), o que indica que a única atuação deste íon seria na abstração de radicais hidroxila, formando assim um radical com menor poder oxidante, capaz de afetar a velocidade de degradação do fenol. Além disto, há pouca interação entre o bicarbonato e as espécies de ferro, principalmente em relação ao  $\text{Fe}^{3+}$ .

**FIGURA I. 29** ESPECIAÇÃO DE FERRO NAS REAÇÕES DE FENTON E FOTO-FENTON CATALISADAS POR (A, C)  $\text{Fe}^{2+}$  E (B,D)  $\text{Fe}^{3+}$  NA PRESENÇA DE BICARBONATO (A LINHA UNINDO OS PONTOS É SOMENTE PARA GUIAR OS OLHOS)



**FIGURA I. 30** PERFIL DE DECOMPOSIÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO EM (A E B) FENTON E (C E D) FOTO-FENTON NA PRESENÇA DE CARBONATO (A LINHA UNINDO OS PONTOS É SOMENTE PARA GUIAR OS OLHOS)



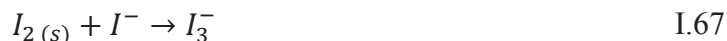
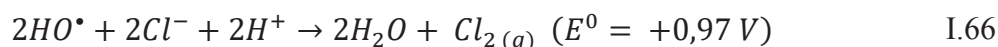
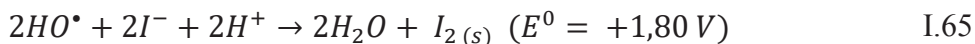
#### 5.4.3 Halogênios: Cloreto e Iodeto

Cloreto e iodeto são espécies redutoras que podem estar presentes em águas naturais, interferindo nas reações de Fenton. Os potenciais padrão de redução dessas espécies são: Cloreto:  $Cl_2/2Cl^-$ ,  $E^0 = 1,36V$  e Iodeto:  $I_2/2I^-$ ,  $E^0 = 0,53V$  (KRIVEC *et al.*, 2014).

Durante todos os experimentos realizados, observou-se a inibição das reações na presença de iodeto, enquanto que a presença de cloreto pouco afetou as reações. Um precipitado branco foi formado nas reações de foto-Fenton na presença de iodeto, indicando que o fenol pode estar sofrendo polimerização, o que explica o motivo da concentração do fenol decair após determinado tempo de reação (Figura 31 C e D). Neste caso, a formação de p-benzoquinona e hidroquinona não foi observada nas reações, evidenciando que a remoção do fenol acontece por um processo diferente da reação de Fenton.

A diferença entre as capacidades de iodeto e cloreto em agirem como sequestrantes de radicais é um reflexo das diferenças dos potenciais de redução padrão destas espécies. O cloreto tem um potencial de oxidação menor, o que diminui sua capacidade de reagir com o  $HO^\bullet$ . As reações 65 e 66 representam a redução de  $HO^\bullet$  na presença destes íons. Durante os experimentos, a formação de  $I_3^-$  (produto de dissolução de  $I_{2(s)}$  de acordo com a reação 67)

foi confirmada por meio da adição de amido de milho, o qual forma um complexo azulado quando interage com o iodo (CHRASTIL, 1987).



Conforme pode ser observado a seguir, a presença de cloreto teve maior efeito nas reações iniciadas por  $Fe^{3+}$ . A presença de radiação também parece ter afetado a decomposição de fenol (Figura 31 C e D) e a de  $H_2O_2$  (Figura 33 C e D). Nos experimentos de EPR não foi observada a formação de outro radical, apenas radical hidroxila. Tanto na ausência quanto presença de radiação, a formação de radical hidroxila não foi afetada na presença de  $Fe^{2+}$ . Para as reações iniciadas por  $Fe^{3+}$  apenas a reação foto assistida foi afetada, e a formação do aduto DMPO-OH foi reduzida em 40 %.

De acordo com a literatura, o  $Fe^{3+}$  é capaz de formar um complexo com o cloreto, cuja formação foi apresentada nas reações 29 e 30 da introdução. Este complexo é fotoativo e gera radicais cloro ( $Cl_2^{\bullet-}$ ) se irradiado em  $\lambda=347$  nm, de acordo com as reações a seguir (KIWI; LOPEZ; NADTOCHENKO, 2000). Uma vez que este radical é menos oxidante do que o radical hidroxila, ele pode reduzir a velocidade de degradação do fenol. Produtos clorados são geralmente observados em reações de foto-Fenton quando na presença de cloretos.

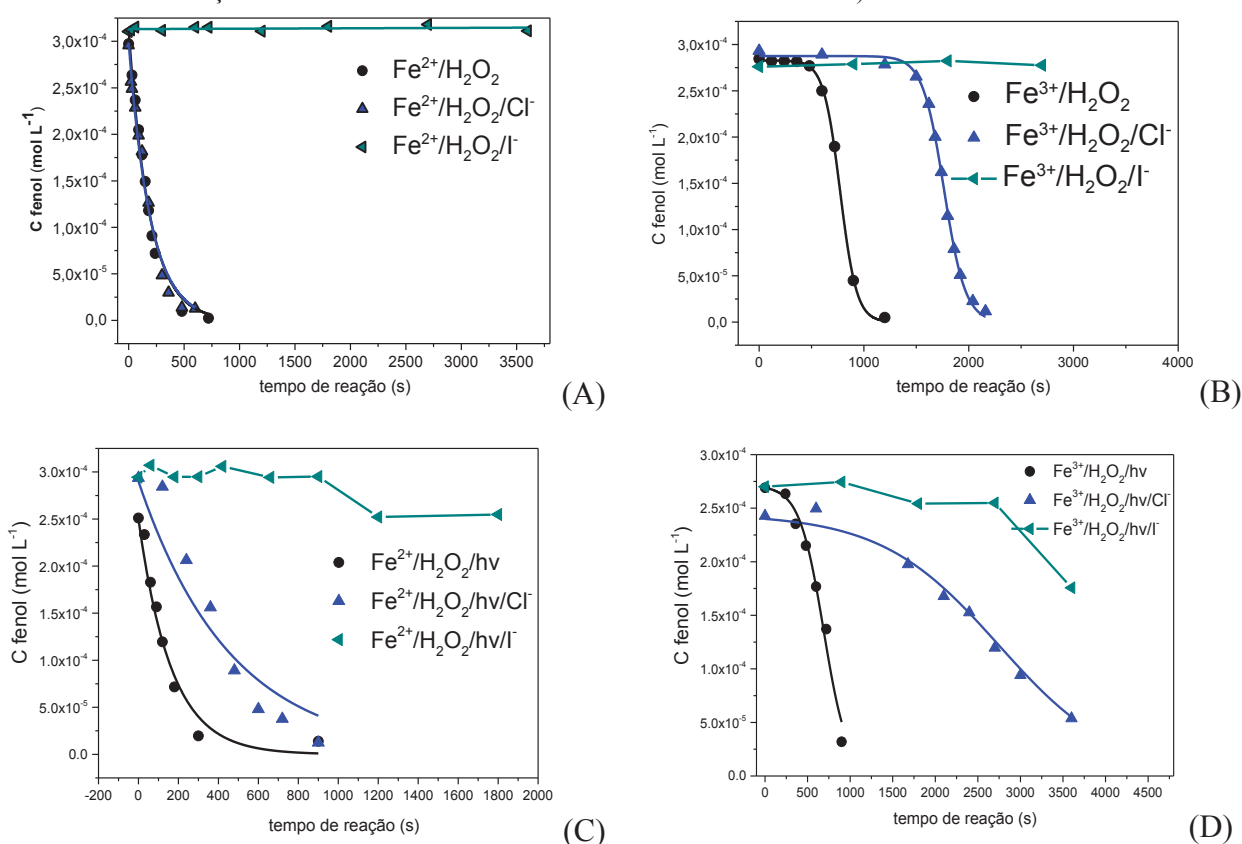


Apesar de os experimentos de EPR não terem indicado a formação deste radical, na ausência de radiação a reação de decomposição de fenol catalisada por  $Fe^{2+}$  não foi afetada, mas na reação de foto-Fenton a constante de velocidade foi significativamente reduzida (Tabela I.6). Desta forma, é provável que o radical cloreto tenha sido formado nas reações foto assistidas, o que causou a redução nas constantes de velocidade de degradação do fenol expostas na Tabela I.6. A velocidade de degradação do fenol por Fenton iniciado na presença de  $Fe^{3+}$  pode ter sido afetada em decorrência do sequestro de radical hidroxila pelo cloreto, de acordo com a reação 66. Neste caso, a produção de radicais hidroxila é menor se comparada à catálise iniciada por  $Fe^{2+}$ . Logo, a competição com o cloreto pelos radicais pode ter afetado mais a decomposição do fenol na catálise iniciada por  $Fe^{3+}$ .

**TABELA I. 6** VALORES PARA AS CONSTANTES DE VELOCIDADE DAS REAÇÕES DE FENTON E FOTO-FENTON NA PRESENÇA DE CLORETO

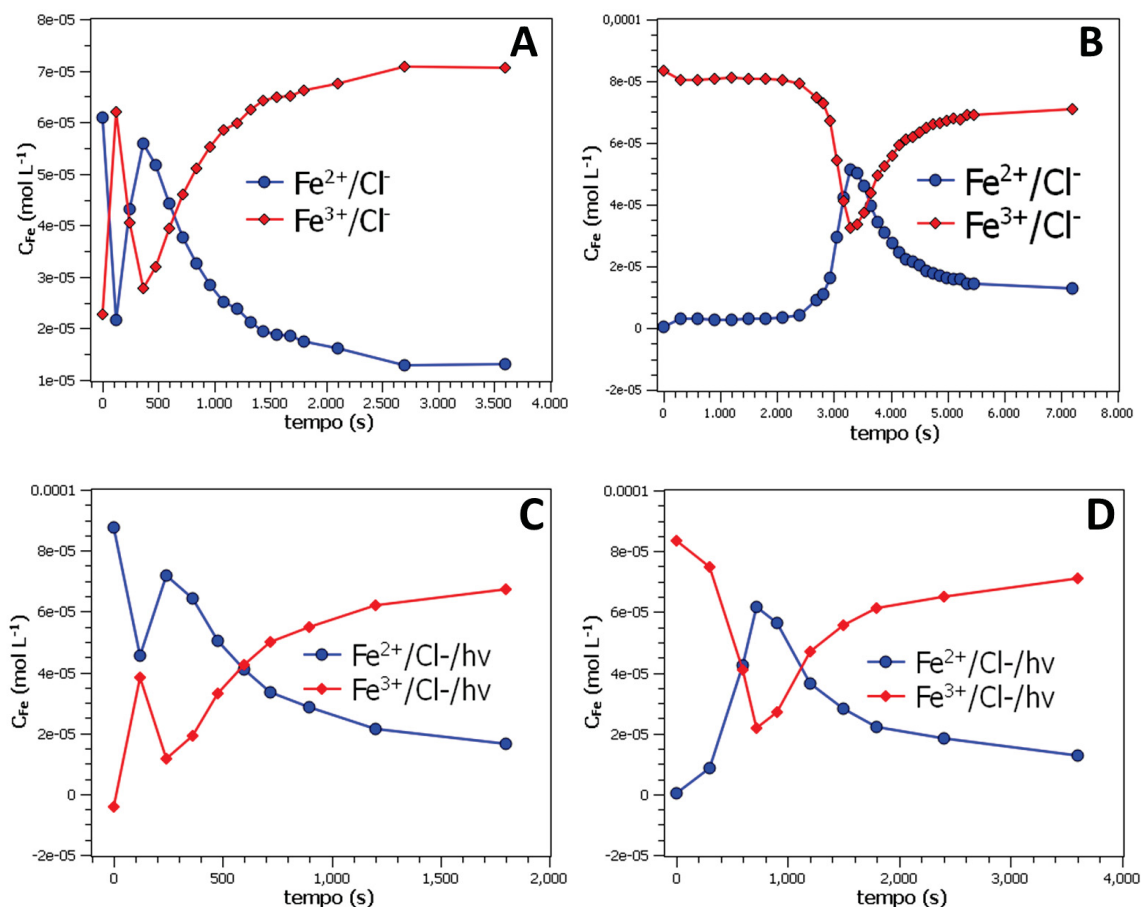
	$\text{Fe}^{2+} k_{\text{obs}} (\text{s}^{-1})$	$R^2$	$\text{Fe}^{3+} k_3 (\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1})$	$R^2$	P.M. (s)
<b>Ref.</b>	$5,31 \times 10^{-3} \pm 3,10 \times 10^{-4}$	0,985	$43,5 \pm 0,05$	0,999	772
<b>Cl<sup>-</sup></b>	$5,51 \times 10^{-3} \pm 3,56 \times 10^{-4}$	0,985	$35,02 \pm 0,04$	0,963	1744
<b>Ref./hv</b>	$6,12 \times 10^{-3} \pm 5,20 \times 10^{-4}$	0,966	$25,95 \pm 0,09$	0,998	688
<b>Cl<sup>-</sup>/hv</b>	$2,17 \times 10^{-3} \pm 3,00 \times 10^{-4}$	0,909	$5,98 \pm 0,02$	0,993	2669

**FIGURA I. 31** REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DE FENOL POR (A E B) FENTON E (C E D) FOTO-FENTON NA PRESENÇA DE IODETO E DE CLORETO (A LINHA UNINDO OS PONTOS DO PERFIL NA PRESENÇA DE IODETO É SOMENTE PARA GUIAR OS OLHOS)



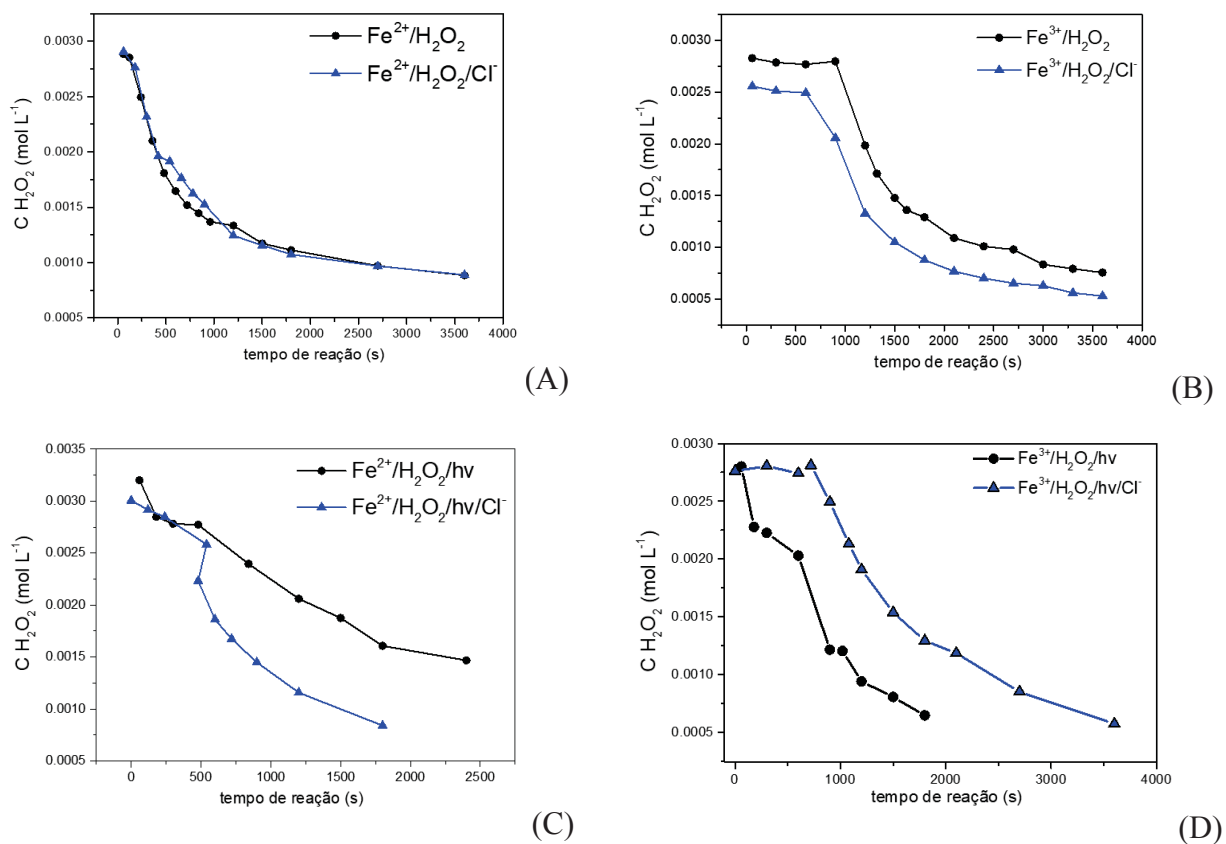
A especiação de ferro pôde ser monitorada apenas para as reações na presença de cloreto, pois o iodeto apresentou interferência com o método da orto-fenantrolina. A Figura I.32 indica que as reações catalisadas por  $\text{Fe}^{2+}$  apresentam um aumento contínuo da concentração de  $\text{Fe}^{3+}$ , enquanto que as catalisadas por  $\text{Fe}^{3+}$  apresentam o período de indução, observado também para a degradação de fenol e de peróxido de hidrogênio (Figuras 31 e 33 B e D).

**FIGURA I. 32** ESPECIAÇÃO DE FERRO NAS REAÇÕES FENTON E FOTO-FENTON CATALISADAS POR (A,C)  $\text{Fe}^{2+}$  E (B,D)  $\text{Fe}^{3+}$  NA PRESENÇA DE CLORETO (A LINHA UNINDO OS PONTOS É SOMENTE PARA GUIAR OS OLHOS)



Da mesma forma como o observado para o perfil de degradação do fenol na Figura I.31, a decomposição do peróxido de hidrogênio foi significativamente mais afetada na presença de radiação (Figura I.33 C e D), o que indica que a formação do complexo cloreto e ferro, e a subsequente geração de radicais cloreto na presença de radiação, pode ter influenciado a decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

**FIGURA I. 33** PERFIL DE DECOMPOSIÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO EM (A E B) FENTON E (C E D) FOTO-FENTON NA PRESENÇA DE CLORETO (A LINHA UNINDO OS PONTOS É SOMENTE PARA GUIAR OS OLHOS)



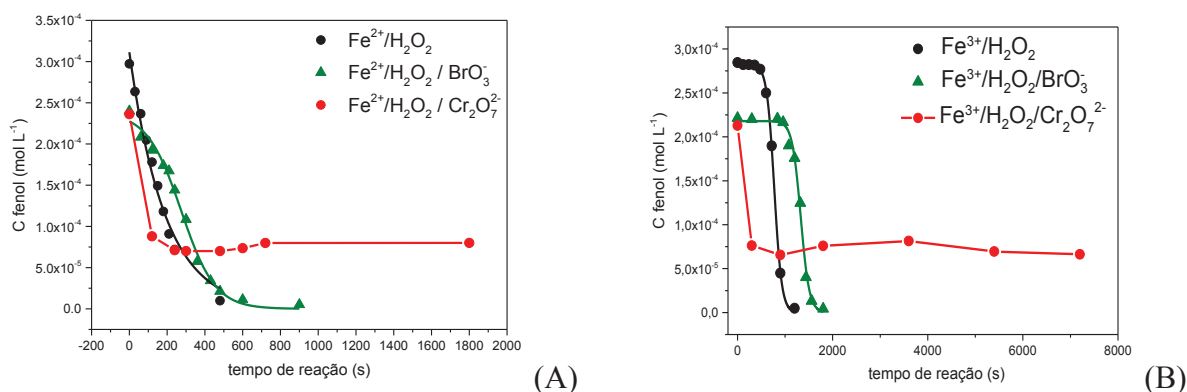
#### 5.4.4 Oxidantes: Dicromato e bromato

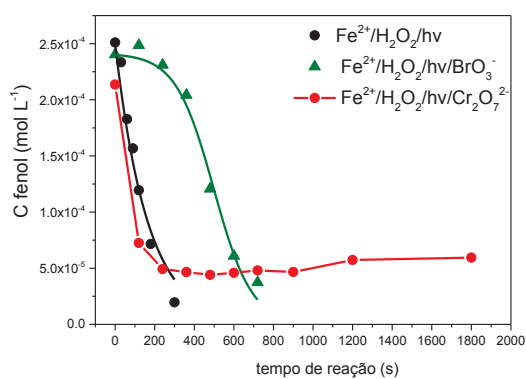
Tanto o dicromato quanto o bromato são espécies tóxicas e carcinogênicas. O bromato pode estar presente em águas naturais após processos de oxidação na presença de brometo, sendo detectado principalmente após processos de ozonólise. Além disto, fontes de contaminação de águas naturais por bromato também podem ser encontradas, uma vez que este composto é empregado na indústria têxtil para secagem de corantes, e também na indústria alimentícia como auxiliar de maturação de farinhas. Entretanto, o bromato é muito oxidante ( $BrO_3^-/Br^-$ ,  $E^0 = 1,42\ V$ ) e reage com a matéria orgânica quando descartado em corpos de água, sendo portanto de difícil detecção no ambiente (GONCALVES *et al.*, 2008; WHO, 2005). Espécies de Cr (VI) podem ser encontradas no ambiente devido a oxidação natural de Cr (III), descarte inapropriado de resíduos de mineração, dentre outras fontes de contaminação antrópicas. A espécie de Cr (VI) mais comumente encontrada no meio ambiente é o ânion cromato ( $CrO_4^{2-}$ ), sendo o dicromato encontrado apenas em ambientes de acidez elevada ( $Cr_2O_7^{2-}$ ) (ZHITKOVICH, 2011).

Recentemente, os POAs tem sido empregados na remediação de espécies inorgânicas tóxicas, principalmente o Cr(VI). A reação de Fenton tem sido empregada na presença destas espécies juntamente com substâncias orgânicas, e um efeito sinérgico têm sido observado na degradação da espécie orgânica e na redução do Cr(VI) (KIM *et al.*, 2018; MARINHO *et al.*, 2016, 2017). Dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$ ,  $E^0 = 1,36 \text{ V}$ ) e bromato são espécies oxidantes que podem ser empregadas como substratos de redução em sistemas Fenton, e que podem promover um efeito sinérgico na degradação do fenol. Visando avaliar estes efeitos, estas espécies foram adicionadas como interferentes de reação na degradação do fenol.

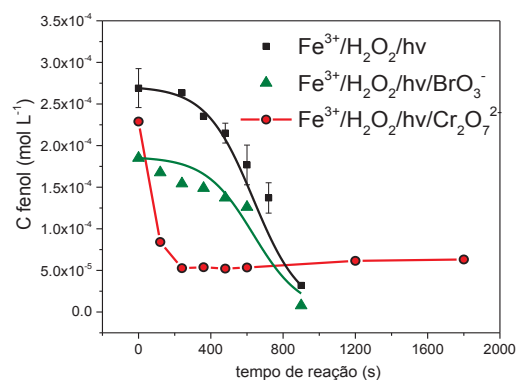
Conforme mostra a Figura I.34-A, ambas as espécies foram capazes de interferir nas reações de Fenton catalisada por  $\text{Fe}^{2+}$ , causando um desvio do mecanismo de reação de pseudo-primeira ordem aplicado nestas reações. Segundo os resultados da especiação de ferro apresentados na Figura I.35-A, referente a conversão  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  na presença de bromato, esta espécie provoca uma alteração na especiação do ferro ao oxidar o  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ , causando assim a modificação no mecanismo de reação. O monitoramento da especiação de ferro na presença de dicromato não pode ser realizado devido a interferências espectrais com o método da orto-fenantrolina. Na presença de bromato a degradação do fenol iniciada por  $\text{Fe}^{2+}$  foi finalizada em menos de 15 minutos, e o ajuste do perfil de concentração de fenol em função do tempo de reação feito com a equação de Autocatálise (Figura I.34-A), resultando em uma constante de velocidade de  $46,6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , semelhante à constante encontrada para a reação catalisada por  $\text{Fe}^{3+}$  na ausência de espécies interferentes,  $43,5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , como pode ser observado na Tabela I.7. A Equação de Autocatálise também foi empregada nos ajustes para a reação catalisada por  $\text{Fe}^{2+}$  na presença de radiação e bromato na Figura I.34-C.

**FIGURA I. 34** DEGRADAÇÃO DE FENOL POR FENTON CATALISADA POR  $\text{Fe}^{2+}$  E  $\text{Fe}^{3+}$  NA PRESENÇA DOS OXIDANTES DICROMATO E BROMATO (A LINHA UNINDO OS PONTOS DO PERFIL NA PRESENÇA DE DICROMATO É SOMENTE PARA GUIAR OS OLHOS)





(C)



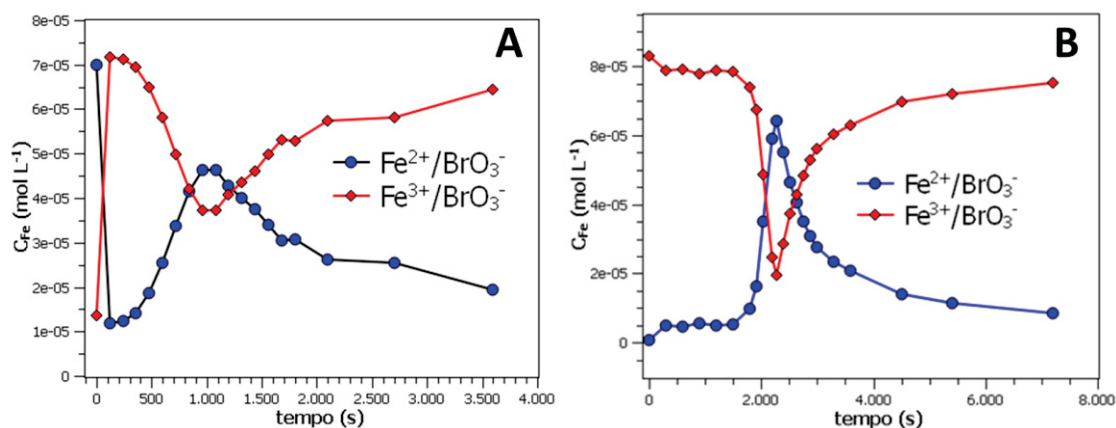
(D)

**TABELA I. 7** VALORES PARA AS CONSTANTES DE VELOCIDADE DAS REAÇÕES DE FENTON E FOTO-FENTON NA PRESENÇA DE BROMATO

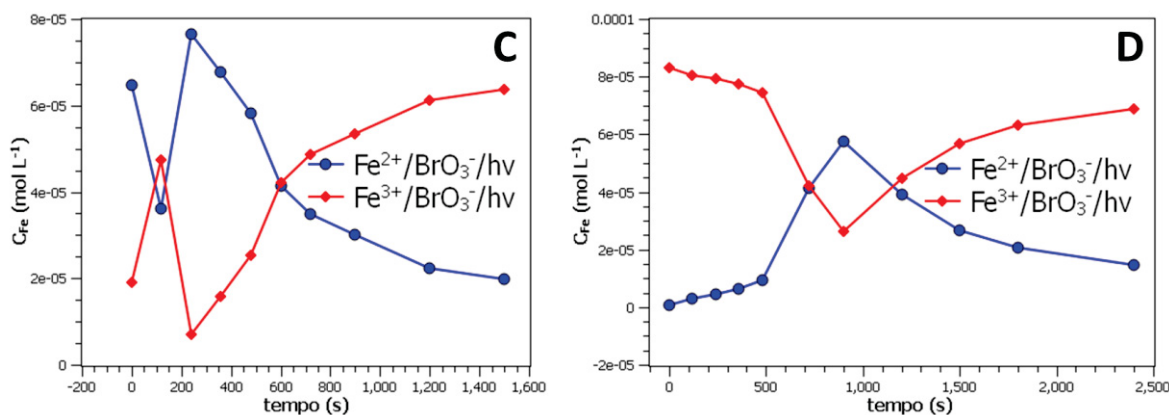
	$\text{Fe}^{2+}$ $k_{\text{obs}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$R^2$	$\text{Fe}^{3+}$ $k_3$ ( $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ )*	$R^2$	P.M. (s)
<b>Ref.</b>	$5,31 \times 10^{-3} \pm 3,10 \times 10^{-4}$	0,985	$43,5 \pm 0,05$	0,999	772
<b><math>\text{BrO}_3^-</math></b>	$46,6 \pm 5,90^*$	0,991	$49,75 \pm 0,14$	0,980	1327
<b>Ref./hv</b>	$6,12 \times 10^{-3} \pm 5,20 \times 10^{-4}$	0,966	$25,95 \pm 0,09$	0,998	688
<b><math>\text{BrO}_3^-/\text{hv}</math></b>	$43,05 \pm 5,55^*$	0,984	$40,39 \pm 0,36$	0,919	635

\*Valores assinalados foram ajustados com a equação 54, tendo portando a unidade de  $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ .

**FIGURA I. 35** ESPECIAÇÃO DE FERRO NAS REAÇÕES DE FENTON CATALISADAS POR (A)  $\text{Fe}^{2+}$  E (B)  $\text{Fe}^{3+}$  NA PRESENÇA DE BROMATO (A LINHA UNINDO OS PONTOS É SOMENTE PARA GUIAR OS OLHOS)



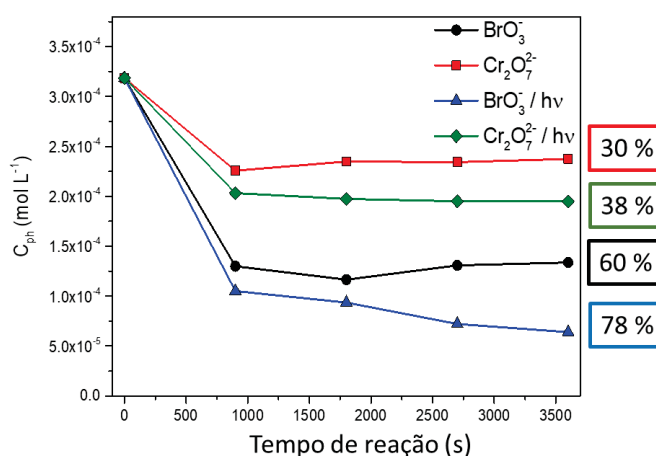




Nos experimentos de EPR foi possível observar um aumento da formação de DMPO-OH na presença de  $\text{Fe}^{2+}$  e espécies oxidantes ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  e  $\text{BrO}_3^-$ ). Este aumento pode ser justificado pela rápida conversão de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  inicialmente observada nestas reações (Figura I.35 A e C). Comparando-se o perfil das reações ilustradas nas Figura I.35, nota-se que o ciclo de redução e oxidação das reações iniciadas com  $\text{Fe}^{2+}$  é mais rápido na presença dos oxidantes do que nas reações iniciadas por  $\text{Fe}^{3+}$ . Logo, pode ser que a maior solubilidade e foto atividade da espécie de  $\text{Fe}^{2+}$  inicialmente presente no meio,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (diagrama de especiação de ferro apresentado na Figura 2), tenha afetado este ciclo, bem como o monitoramento do sinal de EPR.

Conforme indica a Figura I.34 A e B, na presença de dicromato a degradação nas reações de Fenton foi interrompida em aproximadamente 75 %. Experimentos controle foram realizados para verificar se o dicromato e o bromato seriam capazes de oxidar o fenol na ausência dos reagentes de Fenton. Após uma hora na ausência de radiação, o bromato degradou 60 % do fenol, enquanto que na presença de radiação este valor chegou a 78 %. Já o dicromato degradou 30 % e 38 % do fenol na ausência e na presença de radiação, respectivamente (Figura I.36).

**FIGURA I. 36** DECOMPOSIÇÃO DE FENOL NA PRESENÇA DOS OXIDANTES DICROMATO E BROMATO NA AUSÊNCIA DOS REAGENTES DE FENTON (A LINHA UNINDO OS PONTOS É SOMENTE PARA GUIAR OS OLHOS)

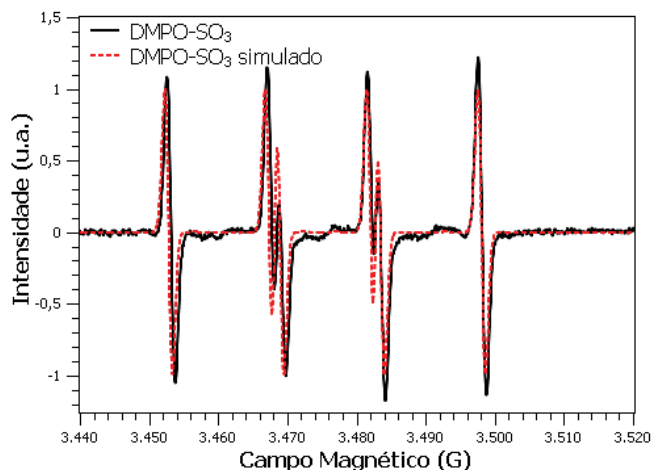


Considerando os resultados expostos nos gráficos da figura I.34 e na Tabela I.7, um efeito sinérgico é visível na presença de espécies oxidantes apenas se a catálise é iniciada por  $\text{Fe}^{3+}$  na presença de radiação (Figuras I.34 D). Este efeito é basicamente resultante da oxidação do fenol, também exposto na Figura I.36. No caso da catálise iniciada por  $\text{Fe}^{2+}$ , as espécies oxidantes irão primeiramente provocar a oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ , e a reação neste caso será mais lenta. Conforme é observado no gráfico de especiação de ferro para a catálise iniciada por  $\text{Fe}^{3+}$  na ausência de radiação e presença de bromato (Figura I.35 B), a formação expressiva de  $\text{Fe}^{2+}$  se inicia em torno dos 1750 s, tempo no qual a degradação de fenol também é rapidamente iniciada. Logo, é provável que durante o período de indução o bromato tenha sido consumido por uma espécie mais oxidante. No caso das reações foto assistidas, o bromato por ter sido decomposto a brometo pela incidência de radiação (KISHIMOTO; NAKAMURA, 2012).

#### 5.4.5 Redutor: Bissulfito

O bissulfito é empregado para interromper a reação de Fenton, pois ele reduz o peróxido de hidrogênio residual e também abstrai os radicais oxidantes presentes no meio reacional. O efeito da presença deste íon foi avaliado por spin-trapping sendo observada a formação de um aduto entre o DMPO e o radical sulfito (Figura I.37). Este aduto sobrepôs o sinal do DMPO-OH, e teve uma contribuição de 80 % no espectro, segundo as simulações. Desta forma, esta espécie não pode ser usada para interromper as reações de Fenton durante estudos com capturadores de radicais.

**FIGURA I. 37** ESPECTRO DE EPR MOSTRANDO FORMAÇÃO DO RADICAL SULFITO NA REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO CATALISADA POR  $\text{Fe}^{2+}$  NA PRESENÇA DO CAPTURADOR DE RADICAIS DMPO



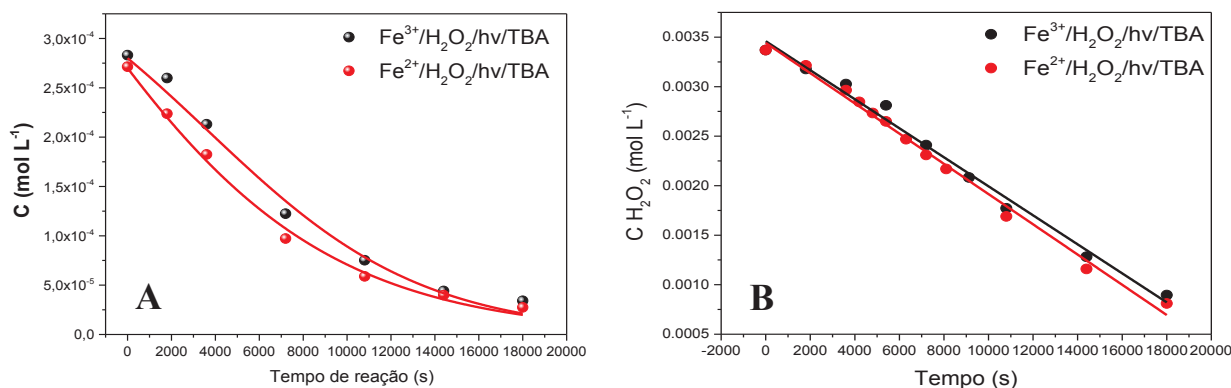
#### 5.4.6 Terc-butil álcool (TBA):

O TBA é um dos sequestrantes mais empregados para abstração de radicais OH em processos Fenton (FU *et al.*, 2015; GIANNAKIS *et al.*, 2017a). Na presença desta espécie na concentração de  $6 \text{ mmol L}^{-1}$  (excesso em relação a concentração inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) não foi possível observar degradação do fenol após 3 horas nas reações de Fenton. Na reação de foto-Fenton, a degradação completa da espécie fenol leva cerca de 5 horas, e os perfis de degradação de fenol e de decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  são muito semelhantes para a catálise com  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , como pode ser observado na Figura I.38. Conforme é observado na Figura I.38-B, a decomposição do peróxido é linear. A especiação de ferro mostra que no foto-Fenton iniciado por  $\text{Fe}^{2+}$ , uma rápida conversão de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  é observada, mas a foto redução de  $\text{Fe}^{3+}$  é muito lenta (Figura I.39). Uma vez que a concentração de ferro empregada nos estudos foi de  $90 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  e a de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi de  $3 \text{ mmol L}^{-1}$ , a rápida conversão de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  pode ser justificada. Os radicais gerados nesta conversão podem ter auxiliado a degradação do fenol, mas também sofreram sequestro pelo TBA, o que justifica a redução na velocidade da reação.

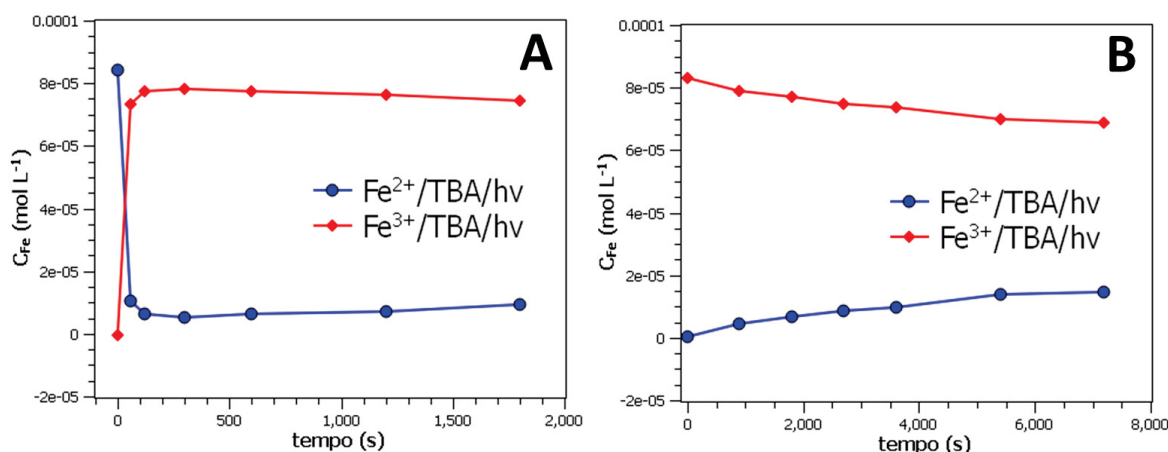
Uma vez que a reação na ausência de radiação não pode ser monitorada, pode-se dizer que a presença de radiação acelera os processos de degradação. Como na catálise iniciada por  $\text{Fe}^{2+}$  ocorre uma rápida conversão para  $\text{Fe}^{3+}$ , o perfil das reações torna-se semelhante na presença de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . Nestas condições, o consumo completo de fenol leva cerca de 5 horas para ocorrer. As constantes de velocidade das reações foram estimadas ajustando-se os dados à equação 54, sendo equivalentes a  $0,50$  e  $0,22 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$  para a catálise iniciada por  $\text{Fe}^{3+}$  e por  $\text{Fe}^{2+}$ , respectivamente. Estes valores são muito inferiores aos obtidos para as reações na presença dos interferentes anteriormente discutidos. Estes

resultados corroboram com a literatura, que indica o TBA para sequestro de radicais hidroxila. Entretanto, como foi observado neste trabalho, em tempos prolongados de reação a degradação do substrato pode ocorrer na presença de radiação. Provavelmente, este resultado possui maior contribuição da fotólise do fenol, ilustrada no Anexo I (Figura A3).

**FIGURA I. 38** MONITORAMENTO DA (A) DEGRADAÇÃO DE FENOL POR  $\text{Fe}^{2+}$  E  $\text{Fe}^{3+}$  E (B) DA DECOMPOSIÇÃO DE  $\text{H}_2\text{O}_2$  NA PRESENÇA DE RADIAÇÃO E TBA

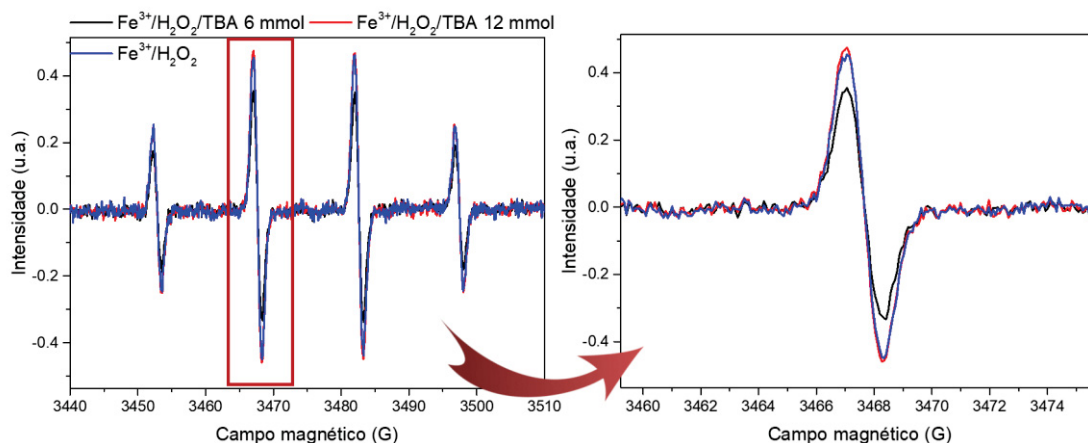


**FIGURA I. 39** ESPECIAÇÃO DE FERRO NAS REAÇÕES DE FOTO-FENTON CATALISADAS POR (A)  $\text{Fe}^{2+}$  E (B)  $\text{Fe}^{3+}$  NA PRESENÇA DE TBA (A LINHA UNINDO OS PONTOS É SOMENTE PARA GUIAR OS OLHOS)



Apesar de ter afetado significativamente na degradação do fenol e a especiação de ferro, o TBA pouco afetou a formação dos radicais hidroxila nos estudos de EPR. Ensaio em duas diferentes concentrações iniciais de TBA,  $6$  e  $12 \text{ mmol L}^{-1}$ , foram realizados na presença de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , mas o sinal de  $\text{DMPO-OH}$  não foi significativamente afetado (Figura I.40). Logo, é provável que nas condições empregadas, na competição entre o TBA e o  $\text{DMPO}$  pelos radicais, esta última espécie prevaleça, e o sinal não seja afetado.

**FIGURA I. 40** MONITORAMENTO DO SINAL DE FORMAÇÃO DO RADICAL HIDROXILA NA PRESENÇA DE TBA EM DUAS DIFERENTES CONCENTRAÇÕES



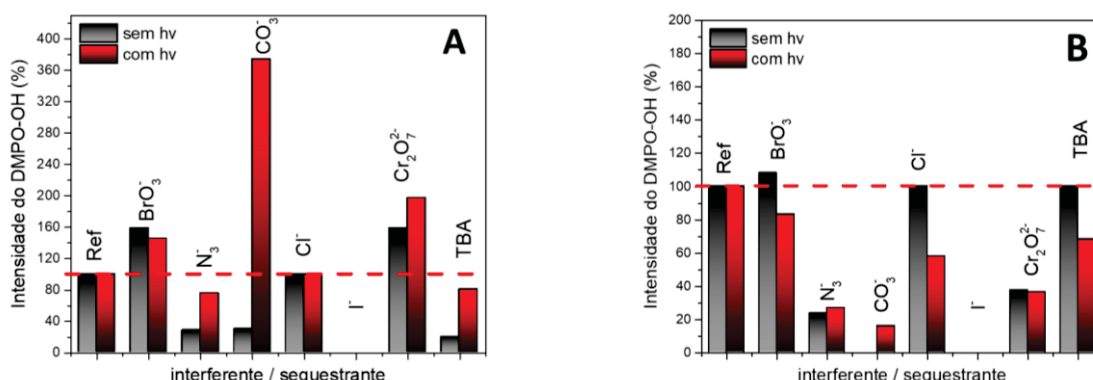
### 5.5 Síntese dos resultados e comparação entre interferentes/sequestrantes

Para melhor avaliar os dados em termos da capacidade de interferência das espécies estudadas, uma comparação entre todos os resultados será apresentada a seguir. Os sinais de EPR são apresentados na Figura I.41, por meio de um gráfico de barras que indica a contribuição dos radicais hidroxila no período de reação monitorado representada pela intensidade do sinal do aduto DMPO-OH. No caso onde houve a sobreposição dos sinais da DMPO-OH com outros adutos, o sinal referente ao DMPO-OH foi estimado após a simulação feita com o EasySpin. Como mencionado anteriormente, os dados de EPR são referentes ao tempo inicial da reação, com alíquotas sendo retiradas nos primeiros 2 minutos. Anteriormente a cada reação conduzida na presença dos sequestrantes e interferentes, uma reação de referência feita na ausência dos sequestrantes foi realizada, sendo este sinal apresentado como 100% no gráfico da Figura I.41. Desta forma a porcentagem de redução ou de aumento na intensidade do aduto DMPO-OH referente ao sinal de referência pode ser visualizada.

O gráfico da Figura I.41 mostra que as espécies que mais interferiram no monitoramento da formação de radical hidroxila foram o iodeto ( $I^-$ ), a azida ( $N_3^-$ ), o carbonato ( $CO_3^{2-}$ ), e o dicromato ( $Cr_2O_7^{2-}$ ). Conforme discutido anteriormente, o aparente aumento na intensidade do sinal na presença de carbonatos resulta da conversão do aduto formado entre o radical carbonato e o DMPO no aduto DMPO-OH (reação 64). Uma vez que o sinal foi claramente mais afetado na presença de radiação e  $Fe^{2+}$ , pode-se dizer que a absorção de radiação pelo íon complexo  $[FeHCO_3]^+$ , formado apenas na presença de  $Fe^{2+}$ , promove a formação de radicais carbonato. Isto justificaria o aumento do sinal em

comparação com o sinal da referência observado na Figura I.41-A, e também o fato de este fenômeno não ter sido observado nas reações catalisadas por  $\text{Fe}^{3+}$ . Já a azida influenciou mais na geração de radicais na presença de  $\text{Fe}^{3+}$ , provavelmente em decorrência do complexo formado entre estas espécies. O TBA, apesar de ter afetado significativamente a degradação do fenol, não afetou o monitoramento dos sinais de DMPO-OH. No geral observa-se que quanto maior é a interação entre a espécie interferente e os íons de ferro, maior é a modificação do sinal de EPR.

**FIGURA I. 41** GRÁFICO DE BARRAS PARA COMPARAÇÃO DOS SINAIS DE DMPO-OH OBTIDOS PARA CATÁLISE COM (A)  $\text{Fe}^{2+}$  E (B)  $\text{Fe}^{3+}$



A Tabela I.8 contém os valores das constantes de velocidade obtidos por meio dos ajustes exponenciais realizados com as equações de pseudo-primeira ordem para o  $\text{Fe}^{2+}$ , e com a equação de Autocatálise nos dados da catálise por  $\text{Fe}^{3+}$ , para os perfis de degradação do fenol da presença dos sequestrantes/interferentes de reação por Fenton (Figura I. 42). Analisando-se os gráficos e os resultados anteriormente discutidos, pode-se afirmar que a ordem de interferência para a reação de Fenton é  $\text{I}^- > \text{TBA} > \text{N}_3^- > \text{CO}_3^{2-} > \text{Cl}^-$ . O efeito dos oxidantes bromato e cromato deve ser discutido separadamente, uma vez que estas espécies interferem na especiação do ferro.

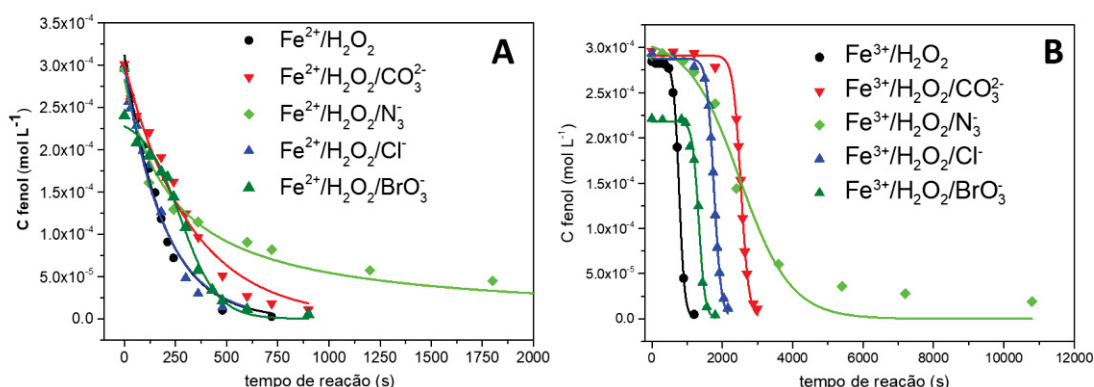
**TABELA I. 8** FENTON: PARÂMETROS OBTIDOS AJUSTANDO A EQUAÇÃO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM ( $\text{Fe}^{2+}$ ) E A EQUAÇÃO DE AUTOCATÁLISE ( $\text{Fe}^{3+}$ ) NOS DADOS DE CONSUMO DE FENOL EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO NA PRESENÇA DE ESPÉCIES INTERFERENTES

	$\text{Fe}^{2+}$ $k_{\text{obs}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )		$\text{Fe}^{3+}$ $k_3$ ( $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ )		P.M. (s)
		$R^2$		$R^2$	
<b>Ref.</b>	<sup>(a)</sup> $5,31 \times 10^{-3} \pm 3,10 \times 10^{-4}$	0,985	<sup>(b)</sup> $43,5 \pm 0,05$	0,999	772
<b><math>\text{CO}_3^{2-}</math></b>	<sup>(a)</sup> $3,12 \times 10^{-3} \pm 2,15 \times 10^{-4}$	0,978	<sup>(b)</sup> $31,2 \pm 0,04$	0,948	2479
<b><math>\text{N}_3^-</math></b>	<sup>(a)</sup> $1,80 \times 10^{-3} \pm 4,10 \times 10^{-4}$	0,833	<sup>(b)</sup> $19,5 \pm 0,16$	0,971	967
<b><math>\text{Cl}^-</math></b>	<sup>(a)</sup> $5,13 \times 10^{-3} \pm 3,56 \times 10^{-4}$	0,985	<sup>(b)</sup> $33,4 \pm 0,03$	0,962	1744
<b><math>\text{BrO}_3^-</math></b>	<sup>(b)</sup> $46,6 \pm 5,90$	0,991	<sup>(b)</sup> $48,0 \pm 0,13$	0,980	1327

(a) Valores ajustados com a equação de pseudo-primeira ordem, tendo portando a unidade  $\text{s}^{-1}$ .

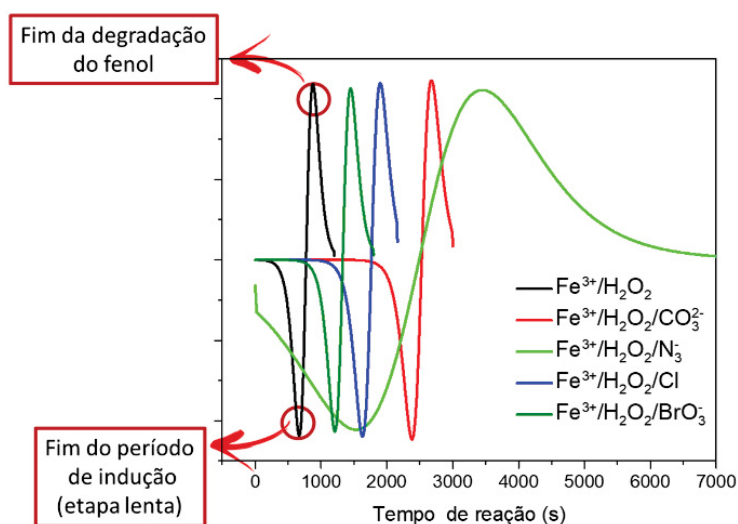
(b) Valores ajustados com a equação de Autocatálise, tendo portando a unidade de  $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ .

**FIGURA I. 42** GRÁFICOS DE CONCENTRAÇÃO DE FENOL EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO PARA A CATÁLISE PROMOVIDA POR (A)  $\text{Fe}^{2+}$  AJUSTADOS COM A EQUAÇÃO DE VELOCIDADE DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM E (B)  $\text{Fe}^{3+}$  AJUSTADOS NA EQUAÇÃO DE AUTOCATÁLISE NA AUSÊNCIA DE RADIAÇÃO



A Figura I.43 apresenta a segunda derivada do ajuste da equação de Autocatálise aos perfis de degradação de fenol em função do tempo de reação para a reação de Fenton catalisada por  $\text{Fe}^{3+}$  na presença das espécies interferentes. Por meio deste gráfico é possível visualizar como as diferentes espécies afetaram a degradação do fenol, uma vez que o primeiro ponto de inflexão da segunda derivada representa o fim da etapa lenta da reação, no caso o fim do período de indução, e o segundo ponto de inflexão representa o final da degradação do fenol (WANG *et al.*, 2012).

**FIGURA I. 43** SEGUNDA DERIVADA DO AJUSTE PROPOSTO PARA A DEGRADAÇÃO DE FENOL POR FENTON CATALISADO POR  $\text{Fe}^{3+}$  NA PRESENÇA DE ESPÉCIES INTERFERENTES NA AUSÊNCIA DE RADIAÇÃO



A Tabela I.9 e os gráficos da Figura I.44 são referentes aos ajustes feitos para as reações de foto-Fenton para degradação de fenol na presença dos interferentes. A ordem de interferência das espécies testadas nas reações de foto-Fenton considerando-se as constantes de velocidade foi  $\text{I}^- > \text{TBA} > \text{CO}_3^{2-} > \text{Cl}^- > \text{N}_3^-$ , que é portanto diferente da ordem observada para as reações de Fenton. Conforme discutido anteriormente, a presença de radiação



provoca a foto redução do  $\text{Fe}^{3+}$  e, simultaneamente, a formação de radicais com os ligantes que possam ter formado complexos com os íons de ferro (KLAMERTH *et al.*, 2011). Logo, na presença de radiação, outros mecanismos além da competição por radicais interferem nas reações.

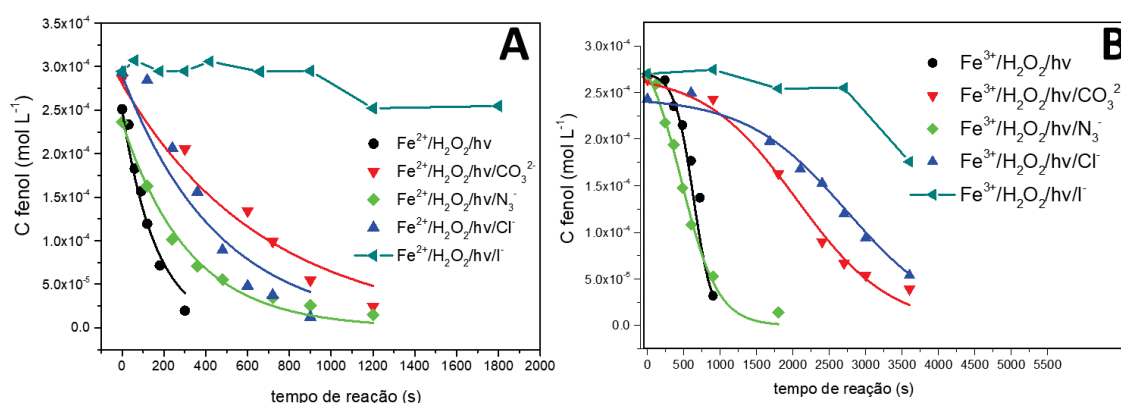
**TABELA I. 9** FOTO-FENTON: PARÂMETROS OBTIDOS AJUSTANDO A EQUAÇÃO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM ( $\text{Fe}^{2+}$ ) E A EQUAÇÃO DE AUTOCATÁLISE ( $\text{Fe}^{3+}$ ) NOS DADOS DE CONSUMO DE FENOL EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO NA PRESENÇA DE ESPÉCIES INTERFERENTES

	$\text{Fe}^{2+}$ $k_{\text{obs}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$R^2$	$\text{Fe}^{3+}$ $k_3$ ( $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ )	$R^2$	P.M. (s)
<b>Ref.</b>	<sup>(a)</sup> $6,12 \times 10^{-3} \pm 5,20 \times 10^{-4}$	0,966	<sup>(b)</sup> $25,9 \pm 0,09$	0,948	688
<b><math>\text{CO}_3^{2-}</math></b>	<sup>(a)</sup> $1,47 \times 10^{-3} \pm 1,38 \times 10^{-4}$	0,959	<sup>(b)</sup> $5,74 \pm 0,02$	0,990	2031
<b><math>\text{N}_3^-</math></b>	<sup>(a)</sup> $3,11 \times 10^{-3} \pm 1,44 \times 10^{-4}$	0,989	<sup>(b)</sup> $12,54 \pm 0,07$	0,993	460
<b><math>\text{Cl}^-</math></b>	<sup>(a)</sup> $2,17 \times 10^{-3} \pm 3,00 \times 10^{-4}$	0,909	<sup>(b)</sup> $5,98 \pm 0,02$	0,993	2670
<b>TBA</b>	<sup>(b)</sup> $0,22 \pm 0,01$	0,978	<sup>(b)</sup> $0,50 \pm 0,002$	0,998	8720
<b><math>\text{BrO}_3^-</math></b>	<sup>(b)</sup> $43,05 \pm 5,55$	0,984	<sup>(b)</sup> $40,4 \pm 0,36$	0,919	635

(a) Valores ajustados com a equação de pseudo-primeira ordem, tendo portando a unidade  $\text{s}^{-1}$ .

(b) Valores ajustados com a equação de Autocatálise, tendo portando a unidade de  $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ .

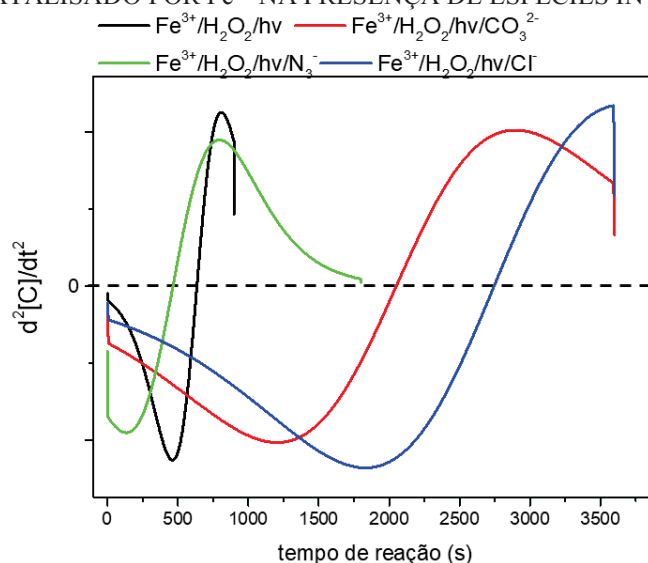
**FIGURA I. 44** GRÁFICOS DE CONCENTRAÇÃO DE FENOL EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO PARA A CATÁLISE PROMOVIDA POR (A)  $\text{Fe}^{2+}$  AJUSTADOS COM A EQUAÇÃO DE VELOCIDADE DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM E (B)  $\text{Fe}^{3+}$  AJUSTADOS NA EQUAÇÃO DE AUTOCATÁLISE NA PRESENÇA DE RADIAÇÃO (A LINHA UNINDO OS PONTOS DO PERFIL NA PRESENÇA DE IODETO É SOMENTE PARA GUIAR OS OLHOS)



A figura I.45 representa o gráfico da segunda derivada dos ajustes para as reações de foto-Fenton iniciadas por  $\text{Fe}^{3+}$ . Analisando este gráfico, bem como os valores de P.M. apresentados na tabela I.9, percebe-se que a azida de fato acelera a reação de degradação do fenol, provavelmente devido à maior fotoatividade do complexo formado com o  $\text{Fe}^{3+}$ . Neste caso, este efeito não é perceptível apenas com a análise das constantes de velocidade. Este

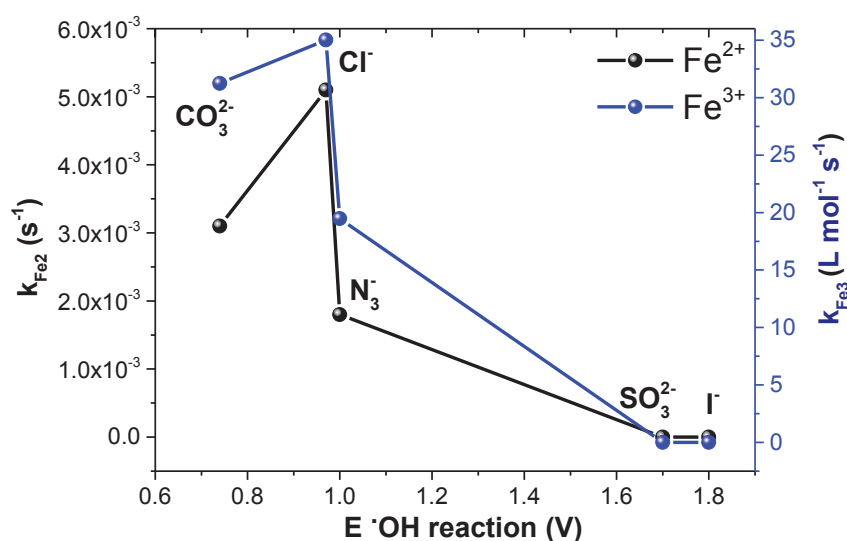
exemplo mostra que a análise de reações com perfis sigmoidais não é tão direta quanto a das reações que representam decaimentos exponenciais.

**FIGURA I. 45** SEGUNDA DERIVADA DO AJUSTE PROPOSTO PARA A DEGRADAÇÃO DE FENOL POR FENTON CATALISADO POR  $\text{Fe}^{3+}$  NA PRESENÇA DE ESPÉCIES INTERFERENTES



Na ausência de radiação, tanto na catálise de decomposição do fenol iniciada por  $\text{Fe}^{2+}$  quanto na iniciada por  $\text{Fe}^{3+}$  é possível perceber uma grande influência do potencial de redução das espécies interferentes na diminuição da constante de velocidade das reações (Figura I.46). Assim, os potenciais com relação a reação com o radical hidroxila ( $E^0 = 2,33\text{V}$ ) foram calculados para alguns dos interferentes testados, e são apresentados na figura a seguir. As semi-reações utilizadas para a construção deste gráfico são dadas da Tabela I.10. Buscou-se utilizar reações que gerassem os radicais que foram observados nos estudos de EPR. No caso do cloreto e do iodeto, utilizou-se a reação de formação de cloro e iodo, uma vez que a presença de iodo foi comprovada após as reações de Fenton pela adição de amido, conforme discutido anteriormente. No geral, quanto maior o potencial desta reação menor a constante de velocidade observada para a degradação do fenol, o que indica o consumo dos radicais pelos interferentes.

**FIGURA I. 46** RELAÇÃO ENTRE POTENCIAL DE REAÇÃO COM O RADICAL HIDROXILA E AS CONSTANTES DE VELOCIDADE OBTIDAS PARA A DEGRADAÇÃO DO FENOL NA PRESENÇA DE ESPÉCIES INTERFERENTES



**TABELA I. 10** SEMI REAÇÕES E POTENCIAL PADRÃO DE REDUÇÃO DE ALGUNS DOS INTERFERENTES TESTADOS NAS REAÇÕES DE FENTON

Semi-reações	Potencial Padrão	Ref.
$HO\cdot + e^- + H^+ \rightarrow H_2O$	$E^0 = +2,33 V$	(KRUMOVA; COSA, 2016)
$I_{2(s)} + 2e^- \leftrightarrow 2 I^-$	$E^0 = +0,53 V$	(VANÝSEK, [s.d.])
$Cl_{2(g)} + 2e^- \leftrightarrow 2 Cl^-$	$E^0 = +1,36 V$	(VANÝSEK, [s.d.])
$N_3\cdot + e^- \rightarrow N_3^-$	$E^0 = +1,3 V$	(NETA; HUIE; ROSS, 1988)
$SO_3\cdot^- + e^- \rightarrow SO_3^{2-}$	$E^0 = +0,63 V$	(NETA; HUIE; ROSS, 1988)
$CO_3\cdot^- + e^- + H^+ \rightarrow HCO_3^-$	$E^0 = +1,78 V$	(AUGUSTO; MIYAMOTO, 2011)

### 5.6 Comparação entre os modelos utilizados para ajuste dos perfis sigmoidais

Neste trabalho, duas equações capazes de ajustar perfis sigmoidais foram estudadas para explicar os dados de decomposição de fenol por Fenton e foto-Fenton iniciado por  $Fe^{3+}$ , a equação de F-W (WATZKY; FINKE, 1997), e a equação de Autocatálise, deduzida no Anexo IV. Conforme discutido anteriormente (seção I 5.2), as duas equações são matematicamente equivalentes, mas apresentam significado químico diferente: para a equação de F-W existe um parâmetro ( $k_1$ ) que representa a velocidade da reação da etapa das reações de Fenton, que seria a conversão inicial de  $Fe^{3+}$  em  $Fe^{2+}$  (reação 50); enquanto que na equação de Autocatálise existe um parâmetro ( $[HO]_0$ ) que representa a quantidade de radicais  $HO\cdot$  que devem ser formados para que a reação de decomposição do fenol seja iniciada.

É comum na literatura que dois ou mais modelos sejam obtidos para explicar um sistema químico ou bioquímico. Quando não é possível descartar modelos com base em

evidências experimentais, um critério de seleção estatístico pode ser utilizado para avaliar a qualidade dos ajustes (ROMERO *et al.*, 2018; TURKHEIMER; HINZ; CUNNINGHAM, 2003).

Visando analisar a qualidade dos modelos cinéticos propostos com relação ao ajuste dos dados, optou-se por empregar o critério de informação de Akaike, conhecido como AIC. O AIC é bastante empregado na validação de modelos não lineares, especialmente quando mais de um modelo é capaz de descrever um conjunto de dados, sendo utilizado para selecionar o modelo estatisticamente mais viável. Este parâmetro é muito utilizado na área de ciências biológicas, onde a observação de processos descritos por equações não lineares é mais comum (ROMERO *et al.*, 2018). O AIC considera a quantidade de informação perdida ao selecionar um certo modelo, ponderando ambos fatores de qualidade do ajuste e simplicidade do modelo, evitando assim a seleção de modelos com falta de ajuste e com sobreajuste. Quanto menor for o valor encontrado pelo AIC, maior é a probabilidade de o modelo ser favorecido em relação aos outros testados (TURKHEIMER; HINZ; CUNNINGHAM, 2003). É importante ressaltar que este teste deve ser empregado apenas para comparar modelos com bom ajuste, o que pode ser avaliado pelo coeficiente de determinação ( $R^2$ ). A equação para o cálculo do AIC é fornecida a seguir:

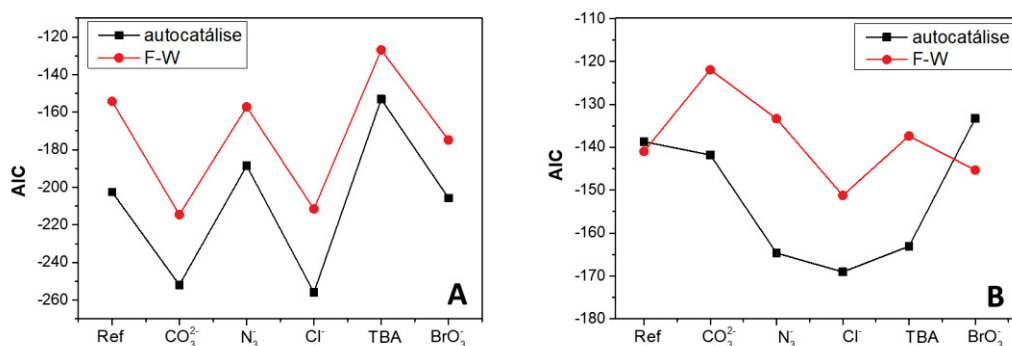
$$AIC = n \log(\hat{\sigma}^2) + 2K \quad \text{I.70}$$

Onde  $n$  é o tamanho da amostra, ou o número de pontos experimentais usados para a construção da curva;  $K$  o número de parâmetros estimáveis do modelo, ou o número de constantes cinéticas e demais parâmetros obtidos do ajuste não linear, e  $\sigma^2$  é dado pela seguinte fórmula, onde  $\varepsilon_i$  representa as estimativas dos resíduos do ajuste:

$$\hat{\sigma}^2 = \frac{\sum \varepsilon_i^2}{n} \quad \text{I.71}$$

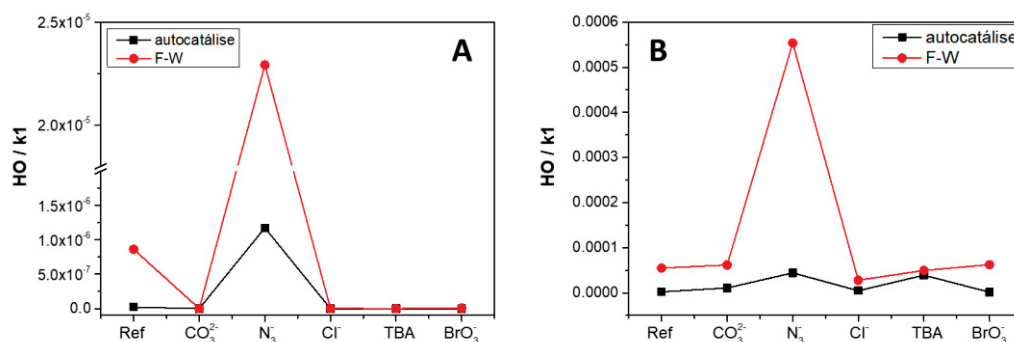
A figura a seguir (I.47) apresenta os dados obtidos para os ajustes das reações catalisadas por  $\text{Fe}^{3+}$  na presença dos diversos interferentes empregando as equações de F-W e de Autocatálise. É possível observar que a equação de Autocatálise apresentou um menor valor em todos os experimentos na ausência de radiação, o que indica maior adequação aos critérios de qualidade de ajuste e simplicidade do modelo (A). Para as reações de foto-Fenton (B) houve apenas dois experimentos nos quais a equação de F-W mostrou-se mais adequada segundo o AIC. No geral, é possível dizer que a equação de Autocatálise fornece um melhor ajuste para os dados.

**FIGURA I. 47** VALORES DE AIC OBTIDOS PARA COMPARAÇÃO ENTRE OS MODELOS DE F-W E A EQUAÇÃO DE AUTOCATÁLISE, NAS REAÇÕES DE (A) FENTON E (B) FOTO-FENTON



Os valores dos parâmetros  $[HO]_0$  e  $k_1$  nas equações de Autocatálise e de F-W, respectivamente, apresentaram valores muito pequenos mas seguindo a mesma tendência, como é observado na Figura I.48. Conforme discutido na seção I 5.2, a equação de Autocatálise apresentou menores valores para o parâmetro  $[HO]_0$  em todos os dados. Para ambas as equações nos ajustes da reação de Fenton, o valor do parâmetro obtido para a referência ( $Fe^{3+}/H_2O_2$ ) mostrou-se superior ao de todos os interferentes com exceção da azida, o que pode indicar uma maior alteração do mecanismo da reação na presença deste interferente.

**FIGURA I. 48** VALORES OBTIDOS PARA OS PARAMETROS  $[HO]_0$  E  $k_1$  NAS EQUAÇÕES DE AUTOCATÁLISE E DE F-W, RESPECTIVAMENTE, NAS REAÇÕES DE (A) FENTON E (B) FOTO-FENTON INICIADAS POR  $Fe^{3+}$



### 5.7 Degradação simultânea de fenol e outros derivados de benzeno

Objetivando verificar o perfil da degradação do fenol na presença de múltiplos substratos de degradação, e buscando encontrar uma propriedade relacionada à grupos substituintes que predominasse na promoção das reações de Fenton, foram selecionados outros três compostos: benzeno, nitrobenzeno e tolueno. Estes compostos foram simultaneamente degradados via reações de Fenton catalisadas por  $Fe^{2+}$  ( $90\mu mol L^{-1}$ ,  $H_2O_2$   $3 mmol L^{-1}$ ) na presença de espécies interferentes. A concentração inicial das espécies interferentes foi mantida em  $6 mmol L^{-1}$  buscando o excesso em relação à concentração

inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A Tabela I.11 traz algumas constantes relacionadas aos grupos substituintes do anel benzênico encontradas na literatura, com as quais se procurou correlacionar às constantes de velocidade das degradações.

**TABELA I. 11** RELAÇÃO ENTRE RADICAIS SUBSTITUINTES E CONSTANTES DE GRUPO

Substituinte	$\sigma_I$	$\sigma_R$	f
<b>-CH<sub>3</sub></b>	-0,05	-0,13	
<b>-H</b>	0	0	
<b>-NO<sub>2</sub></b>	0,63	0,16	0,077
<b>-OH</b>	0,25	-0,43	0,106

\* $\sigma_I$ : Constante de Hammet de indução;  $\sigma_R$ : Constante de Hammet de ressonância (Hansch *et al.*, 1991); f: Índice de Fukui para ataque de radical  $\cdot\text{OH}$  (Jia *et al.*, 2015);

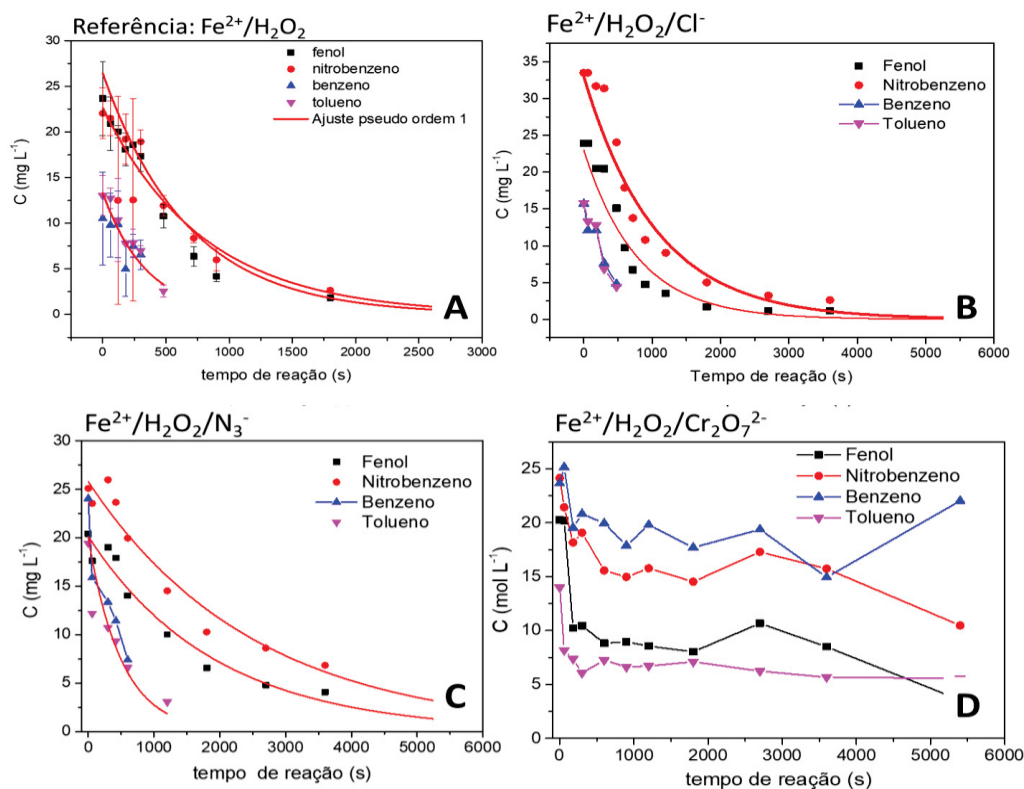
Com base nos parâmetros anteriormente citados, e considerando que o radical hidroxila reage com substratos aromáticos tipicamente via adição eletrofílica nas duplas ligações ou por abstração de hidrogênios, pode-se dizer que (CHEN *et al.*, 2014; PUPO NOGUEIRA *et al.*, 2007)): O grupo OH presente na estrutura do fenol é considerado ativador do anel para reações de adição eletrofílica por efeito de ressonância, pois este efeito é maior do que o indutivo retirador de elétrons. O grupo nitro ( $\text{NO}_2$ ) é capaz de atrair densidade eletrônica por efeito indutivo e de ressonância, sendo então considerado desativador do anel para reações de adição eletrofílica (BASTOS-CENEVIVA, 1984). O grupo  $\text{CH}_3$  no tolueno é ativador moderado por efeito indutivo.

Analisando-se os resultados da degradação simultânea na ausência de espécies interferentes, apresentado na Figura I.49-A, percebe-se que o tolueno e o benzeno reagiram mais rapidamente do que os demais compostos. Porém, a determinação destes dois compostos por cromatografia líquida é dificultada por sua baixa sensibilidade, como pode ser constatado no Anexo II. No caso do fenol e do nitrobenzeno, pode-se verificar que o nitrobenzeno, que possui o anel aromático desativado para reações de adição eletrofílica, é degradado após o fenol. Logo, a degradação de compostos que possuem efeitos significativos de retirada de densidade eletrônica do anel benzênico ocorre mais lentamente, o que é compatível com resultados encontrados na literatura (RAGHAVAN; STEENKEN, 1980). No trabalho de Bougheloum (2009) é verificada a mesma ordem de degradação para tolueno, benzeno e fenol por fotocatalise heterogênea (BOUGHELOUM; MESSALHI, 2009). A constante de velocidade de degradação do fenol foi ligeiramente maior do que a do nitrobenzeno, o que está de acordo com a constante de susceptibilidade à ataque do radical hidroxila (Índice de Fukui, Tabela 11).

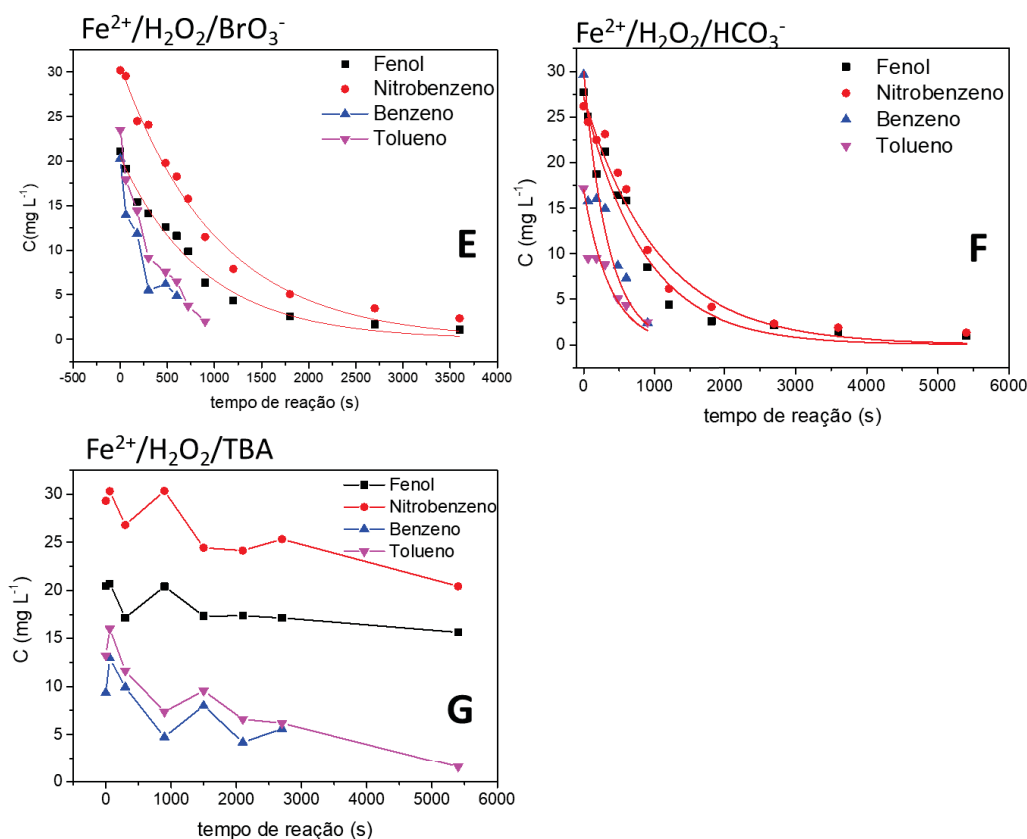
Reações de Fenton catalisadas por  $\text{Fe}^{2+}$  objetivando a degradação da mistura de fenol e benzenos foram conduzidas na presença de alguns interferentes de reação. Os perfis de concentração das espécies em função do tempo de reação foram ajustados a equação de pseudo-primeira ordem, sendo obtidas as constantes de velocidade apresentadas na Tabela I.12 a seguir. O ajuste para o benzeno e o tolueno não foram considerados porque estas espécies apresentaram desvios muito elevados durante as reações, provavelmente em decorrência da rapidez com que elas reagem.

Desta forma, neste estudo serão considerados os efeitos dos interferentes no monitoramento da degradação do fenol e do nitrobenzeno. Conforme observado na Tabela I.12 e na Figura I.49, a reação conduzida na presença de azida resultou em uma redução da constante de velocidade para todas as espécies. Este resultado é provavelmente decorrente do sequestro de radicais OH promovido pela presença da azida. A presença de cloreto, carbonato e bromato pouco afetou a degradação do fenol e do nitrobenzeno, quando comparada a reação apenas na presença de fenol (Tabela I.12). Já o íon dicromato e o TBA inibiram a degradação de todas as espécies no tempo de reação monitorado. O íon dicromato é oxidante, e pode promover a oxidação das espécies de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ , enquanto o TBA promove o sequestro de radicais hidroxila, o que pode explicar o resultado obtido.

**FIGURA I. 49** DEGRADAÇÃO DE FENOL, NITROBENZENO, BENZENO E TOLUENO POR (A) FENTON  $\text{Fe}^{2+}$  NA PRESENÇA DOS INTERFERENTES (B) CLORETO, (C) AZIDA, (D) DICROMATO, (E) BROMATO, (F) CARBONATO E (G) TBA







**TABELA I. 12** CONSTANTES DE VELOCIDADE DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM PARA A DEGRADAÇÃO DE FENOL E NITROBENZENO POR PROCESSOS FENTON ( $\text{Fe}^{2+}$ ) NA PRESENÇA DE ESPÉCIES INTERFERENTES

Interferente \ Substrato	$k_{\text{obs}}$ Fenol ( $\text{s}^{-1}$ )	$k_{\text{obs}}$ Nitro ( $\text{s}^{-1}$ )	$k_{\text{obs}}$ Fenol ( $\text{s}^{-1}$ )*
<b>Referência</b>	$1,49 \times 10^{-3}$	$1,25 \times 10^{-3}$	$5,31 \times 10^{-3}$
<b>Azida</b>	$5,18 \times 10^{-4}$	$3,97 \times 10^{-4}$	$1,80 \times 10^{-3}$
<b>Carbonato</b>	$1,10 \times 10^{-3}$	$9,47 \times 10^{-4}$	$3,12 \times 10^{-3}$
<b>Cloreto</b>	$1,63 \times 10^{-3}$	$1,20 \times 10^{-3}$	$5,13 \times 10^{-3}$
<b>Bromato</b>	$1,13 \times 10^{-3}$	$9,71 \times 10^{-4}$	46,6**
<b>Dicromato</b>	-	-	-
<b>TBA</b>	-	-	-

\*Valores referentes ao sistema estudado apenas na presença de fenol

\*\*Valor ajustado com a equação de Autocatálise, portanto com unidade de  $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$

Conforme é observado na primeira linha da Tabela I.12, a reação de degradação do fenol é mais lenta na presença de outros substratos de degradação. Entretanto, a influência dos interferentes nas constantes de velocidade das reações para degradação do fenol é menor se comparada às reações onde o fenol era o único substrato presente. É provável que a presença de mais substratos orgânicos favoreça a degradação destas espécies em sistemas onde os interferentes inorgânicos tenham que competir com compostos orgânicos pelos radicais.

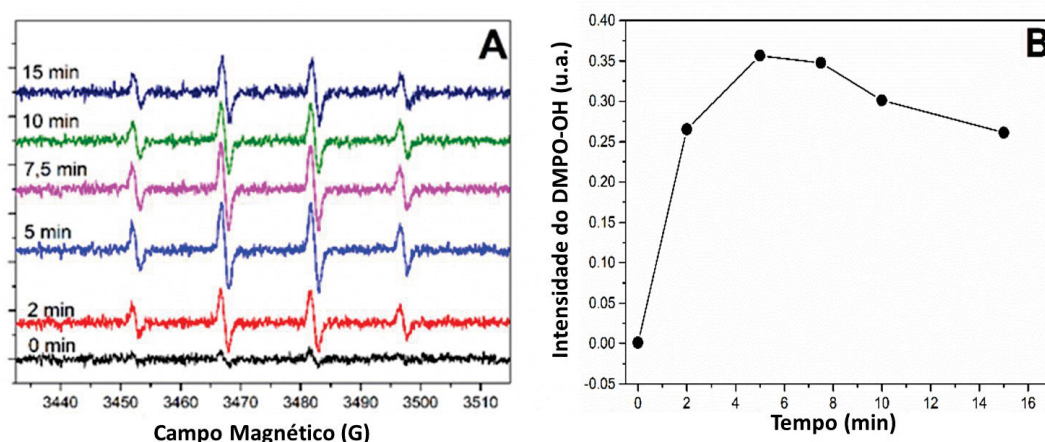
### **5.8 Avaliação da influência de espécies redutoras, da incidência de radiação, da presença de $\text{H}_2\text{O}_2$ e do pH na formação de radicais OH a partir da decomposição do $\text{H}_2\text{O}_2$ por óxidos de ferro**

Óxidos de ferro e catalisadores que contêm óxidos imobilizados são muito empregados nas reações de Fenton, devido a vantagens com relação à catálise homogênea por sais de ferro. Dentre estas vantagens pode-se destacar a possibilidade de se trabalhar em uma maior faixa de pH, a facilidade de remoção destas espécies e a possibilidade de se reutilizar os catalisadores. Porém, a velocidade de reação da catálise heterogênea é inferior à da catálise homogênea e, além disso, os óxidos de ferro podem lixiviar íons para a solução e propiciar uma catálise homogênea. De acordo com a literatura, esta lixiviação pode ser promovida pela presença de espécies redutoras, pelo meio ácido e pela incidência de radiação (ORTIZ DE LA PLATA; ALFANO; CASSANO, 2010; POURAN *et al.*, 2014).

A formação de radicais hidroxila a partir da decomposição de peróxido de hidrogênio catalisada por óxidos de ferro foi avaliada por EPR na presença do capturador de radicais DMPO. Este estudo envolveu a utilização de dois óxidos de ferro cristalinos, hematita e goethita, e um óxido de ferro com características amorfas sintetizado em uma matriz de sílica ( $\text{Fe-SiO}_2$ ). Para avaliar a formação de radicais, 0,3 mg dos catalisadores foram transferidos para vials de 1,5 mL, sendo adicionados de uma solução contendo peróxido de hidrogênio ( $3 \text{ mmol L}^{-1}$ ) e o capturador de radicais DMPO ( $20 \text{ mmol L}^{-1}$ ). Uma vez que a catálise promovida por óxidos de ferro é mais lenta do que a catálise homogênea para as reações de Fenton nas condições empregadas neste trabalho, este estudo possibilitou o monitoramento da formação de radicais OH, que atingiu um máximo em 5 minutos, conforme mostra a Figura I. 50. Uma hora após a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sobre os óxidos, a suspensão foi filtrada em uma membrana de acetato de celulose de  $45 \mu\text{m}$ , e ensaios de captura de radicais foram conduzidos na solução filtrada, não sendo observada a formação de radicais. Este ensaio permitiu confirmar a ausência de espécies que pudessem promover a reação de Fenton advindas da lixiviação de ferro dos catalisadores.

A formação de radicais hidroxila quando na presença de espécies capazes de promover a lixiviação de ferro a partir de óxidos foi avaliada. Para investigar quais fatores seriam capazes de promover a lixiviação, um planejamento fatorial  $2^4$  foi construído segundo a matriz da Tabela I.13, sendo avaliados os fatores concentração de espécie redutora hidroquinona (HQ), pH, incidência de radiação ( $h\nu$ ) aferida com um radiômetro UVA (INSTRUTHERM, modelo MRUR 202) e concentração de peróxido de hidrogênio.

**FIGURA I. 50** MONITORAMENTO DA FORMAÇÃO DE RADICAIS OH POR EPR NA PRESENÇA DE Fe-SiO<sub>2</sub>, PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E DMPO EM pH 3



**TABELA I. 13** MATRIZ UTILIZADA PARA CONSTRUÇÃO DO PLANEJAMENTO FATORIAL 24 EMPREGADO PARA AVALIAR AS CONDIÇÕES EM QUE ÓXIDOS DE FERRO LIXIVIAM FERRO SOLÚVEL

Fator	Nível		
	(-)	(0)	(+)
(1) HQ/mg L <sup>-1</sup>	0	5,0	10
(2) pH	3,0	4,5	6,0
(3) hv/μW cm <sup>-2</sup>	0	250	500
(4) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /mg L <sup>-1</sup>	0	100	200

A resposta avaliada no planejamento fatorial foi a concentração de ferro solúvel, monitorada pelo método colorimétrico da orto-fenantrolina. A Tabela I.14 apresenta as respostas obtidas em cada ensaio do planejamento para cada óxido de ferro. Nesta tabela, valores dados como zero são na realidade determinações abaixo do limite de detecção da técnica, fornecido no Anexo II.

**TABELA I. 14** RESPOSTAS OBTIDAS EM TERMOS DA CONCENTRAÇÃO DE FERRO LIXIVIADO (mg L<sup>-1</sup>), SENDO AS MAIORES RESPOSTAS DESTACADAS EM VERDE

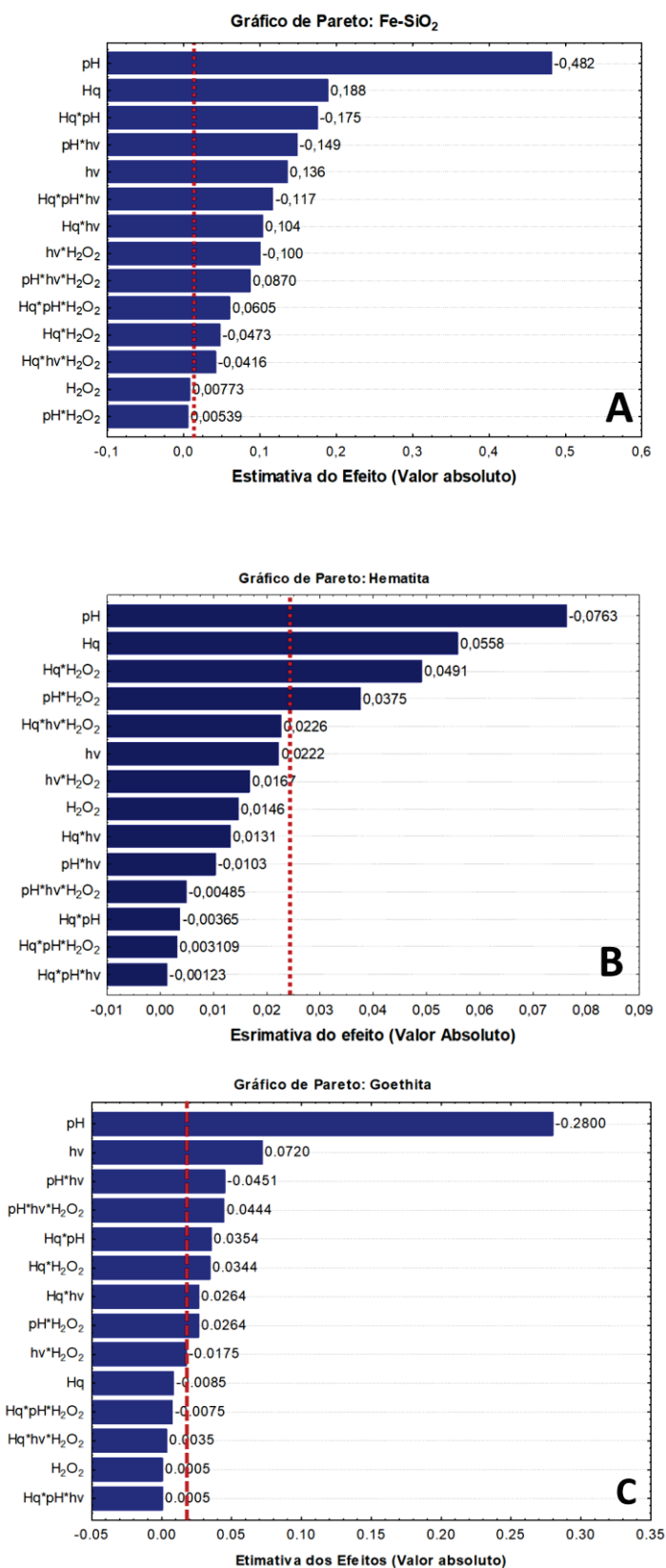
EXP	HQ	pH	hv	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	R Fe <sub>Fe2O3-SiO2</sub>	R Fe <sub>Fe2O3</sub>	R Fe <sub>α-FeOOH</sub>
1	-	-	-	-	0,161	0,092	0,283
2	+	-	-	-	0,342	0,125	0,151
3	-	+	-	-	0,000	0,000	0,000
4	+	+	-	-	0,000	0,000	0,000
5	-	-	+	-	0,342	0,122	0,416
6	+	-	+	-	1,104	0,116	0,376

7	-	+	+	-	0,000	0,000	0,000
8	+	+	+	-	0,000	0,000	0,000
9	-	-	-	+	0,388	0,035	0,257
10	+	-	-	+	0,494	0,093	0,249
11	-	+	-	+	0,000	0,000	0,000
12	+	+	-	+	0,052	0,081	0,000
13	-	-	+	+	0,335	0,041	0,306
14	+	-	+	+	0,741	0,194	0,310
15	-	+	+	+	0,000	0,000	0,000
16	+	+	+	+	0,000	0,128	0,108
17	0	0	0	0	0,049	0,065	0,077
18	0	0	0	0	0,043	0,068	0,065
19	0	0	0	0	0,032	0,068	0,072
20	0	0	0	0	0,034	0,066	0,066
21	0	0	0	0	0,032	0,051	0,055
$S_{(x-1)} \times t_{95\%, 3,182}$ :					0,025	0,024	0,018

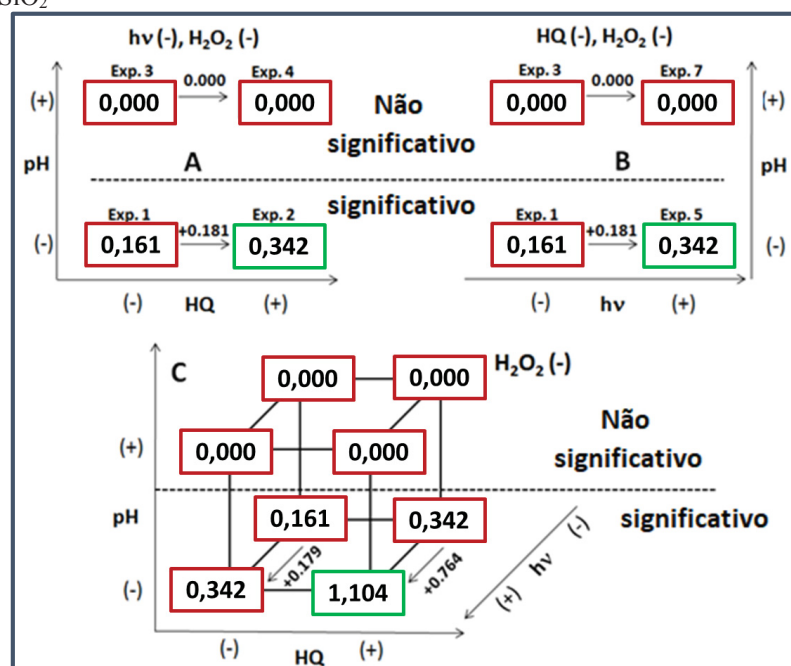
Por meio da análise dos gráficos de Pareto apresentados na Figura I.51, é possível observar que existem efeitos de interação relevantes para a lixiviação de ferro em todos os óxidos, mas que o pH é o fator de maior influência. Para o óxido de ferro suportado em sílica (Fe-SiO<sub>2</sub>), a interpretação geométrica apresentada na Figura I.52 permite visualizar a interação entre os efeitos de pH, presença de hidroquinona e de radiação, na ausência de peróxido de hidrogênio. Em pH 3,0, tanto a presença de hidroquinona, quanto a incidência de radiação possuem efeito positivo, o que sugere um efeito significativo de segunda ordem. Da mesma forma, um efeito de interação de terceira ordem pode ser observado na Figura I.52 C, confirmando os efeitos de segunda ordem entre o pH e a presença de hidroquinona (pH x Hq) e o pH e a incidência de radiação (pH x hv), bem como a dependência entre as variáveis Hq e hv. É possível observar que não houve lixiviação de ferro nas condições apresentadas quando o pH foi alterado de 3,0 para 6,0, o que indica que a lixiviação deste catalisador é predominantemente promovida em meio ácido. Em decorrência destes efeitos de ordem superior, a maior lixiviação de ferro para o Fe-SiO<sub>2</sub> foi obtida nas condições do experimento 6 (1,104 mg L<sup>-1</sup>), que corresponde a presença de hidroquinona e radiação, e ausência de peróxido de hidrogênio em pH 3. Nestas condições, a lixiviação de ferro a partir do Fe-SiO<sub>2</sub> foi 82 % maior do que a maior concentração de ferro solúvel apresentada pela

hematita, e 62 % maior do que a apresentada pela goethita.

**FIGURA I. 51** GRÁFICOS DE PARETO, QUE INDICA OS VALORES E A SIGNIFICÂNCIA DOS EFEITOS DE INTERAÇÃO DO PLANEJAMENTO FATORIAL DE (A) Fe-SiO<sub>2</sub>, (B) HEMATITA E (C) GOETHITA



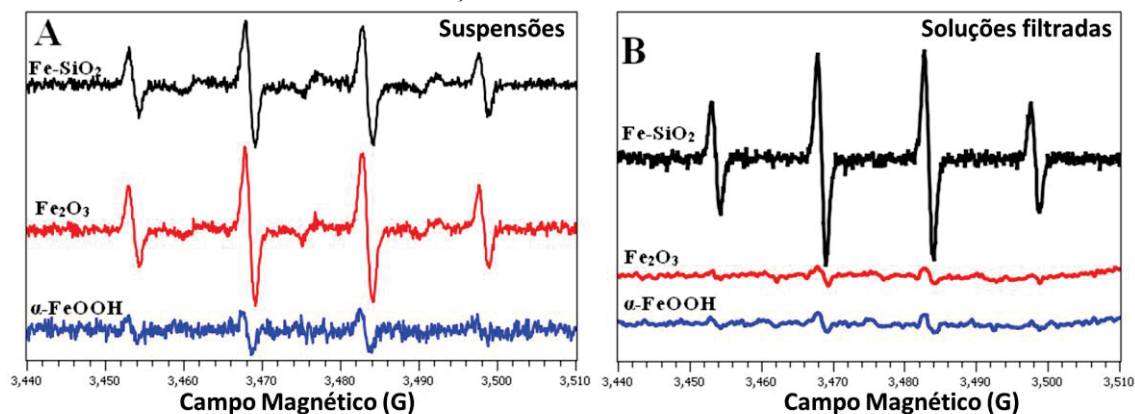
**FIGURA I. 52** INTERPRETAÇÃO GEOMÉTRICA PARA OS EFEITOS DE INTERAÇÃO ENTRE HV, PH E HQ PARA Fe-SiO<sub>2</sub>



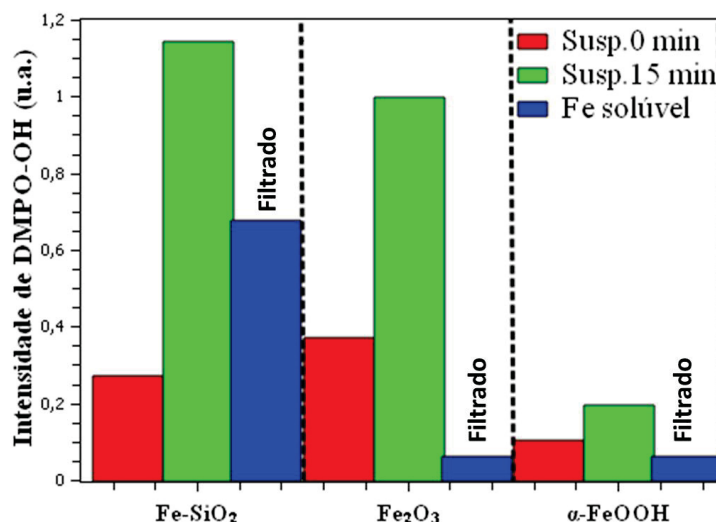
Para verificar como a lixiviação de ferro afeta a formação de radicais em processos Fenton, os catalisadores foram submetidos às condições de maior lixiviação indicadas pelo planejamento fatorial (Tabela I.14 em verde). Após uma hora na presença das espécies que provocariam a lixiviação, a formação de DMPO-OH foi observada antes e após a filtração na membrana de 45  $\mu$ m, evidenciando a formação de radicais por espécies de ferro solúvel (Figura I.53).

Analisando a formação de radicais pela suspensão contendo os óxidos de ferro, ou seja, a formação de radicais promovida pela superfície dos catalisadores, a goethita gerou menores quantidades de radical OH, enquanto que a formação de radicais foi similar para o Fe-SiO<sub>2</sub> e para a hematita. Porém, considerando a solução filtrada após os óxidos terem sido mantidos nas condições que promoviam a lixiviação, o Fe-SiO<sub>2</sub> apresentou a maior formação de radicais OH, enquanto que a formação de radicais pelo ferro solúvel obtido a partir da goethita foi semelhante à da hematita (Figura I.54). Estes resultados indicam que as características amorfas apresentadas pelo Fe-SiO<sub>2</sub> levaram a uma intensa lixiviação de espécies solúveis.

**FIGURA I. 53** ESPECTROS DE EPR NA PRESENÇA DOS ÓXIDOS DE FERRO (A) ANTES DE SEREM SUBMETIDOS ÀS CONDIÇÕES INDICADAS PELO PLANEJAMENTO FATORIAL E (B) APÓS TEREM SIDO SUBMETIDOS À ESSAS CONDIÇÕES



**FIGURA I. 54** COMPARAÇÃO ENTRE AS INTENSIDADES DO SINAL DE DMPO-OH NOS DIFERENTES EXPERIMENTOS CONDUZIDOS COM OS ÓXIDOS DE FERRO



Os resultados indicam que uma catálise homogênea resultante da lixiviação de ferro dos catalisadores pode promover reações de Fenton em determinadas condições, tais como a presença de espécies redutoras, incidência de radiação e meio ácido. De acordo com o monitoramento da formação de radicais feita por EPR, apenas o meio ácido, tipicamente empregado nas reações de Fenton, não é capaz de solubilizar os óxidos de ferro. A contribuição de espécies solúveis de ferro para a geração de radicais foi significativa para o catalisador Fe-SiO<sub>2</sub>, em decorrência da baixa cristalinidade deste óxido. Consequentemente, a intensidade dos sinais de DMPO-OH advinda da catálise promovida em meio aquoso foi maior para este catalisador. É importante ressaltar que a aplicação do Fe-SiO<sub>2</sub> como catalisador em reações de Fenton foto assistidas é limitada, uma vez que a elevada lixiviação de ferro observada neste material pode comprometer a regeneração e o reuso deste catalisador.



## I. 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Modelos cinéticos capazes de ajustar perfis de degradação não convencionais foram estudados, partindo do modelo autocatalítico desenvolvido por Finke e Watzky. Este modelo implica que a geração de radicais oxidantes que promovem a degradação pode ser postergada em alguns casos, como foi observado para a catálise iniciada por  $\text{Fe}^{3+}$  e para a catálise por  $\text{Fe}^{2+}$  promovida em pH 7. Com este modelo, foi possível determinar parâmetros termodinâmicos e avaliar a degradação de fenol frente à espécies interferentes, ajustando os dados de decomposição de fenol. Duas equações foram usadas para ajuste dos dados, a equação de F-W e uma outra equação com a forma da equação de autocatálise tradicional, sendo que os ajustes feitos com a última equação mostraram-se mais adequados segundo critérios de simplicidade do modelo e qualidade do ajuste.

Os processos Fenton e foto-Fenton iniciados por  $\text{Fe}^{2+}$  e por  $\text{Fe}^{3+}$  foram estudados na presença de uma série de interferentes de reação, avaliando-se resultados advindos do monitoramento da degradação do fenol, especiação de ferro, decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e formação de radicais por Spin-Trapping. Dentre os interferentes estudados, o álcool terc-butílico e o ânion iodeto foram as espécies que mais impuseram um efeito negativo na degradação do fenol. Foram observados efeitos relacionados à formação de complexos entre as espécies de  $\text{Fe}^{2+}$  com bicarbonato e de  $\text{Fe}^{3+}$  com azida. O radical azida pode ser detectado por EPR nas reações iniciadas por  $\text{Fe}^{2+}$  e a azida promoveu as reações de foto-Fenton iniciadas por  $\text{Fe}^{3+}$ . Foi possível estimar a contribuição deste radical para as reações, sendo que a contribuição para a reação foto-assistida chegou a 75 %, enquanto que para a reação na ausência de radiação foi 20 %. Considerando apenas as constantes de velocidade de degradação do fenol, a ordem de interferência nas reações de Fenton foi:  $\text{I}^- > \text{TBA} > \text{N}_3^- > \text{CO}_3^{2-} > \text{Cl}^-$ , enquanto que nas reações de foto-Fenton a ordem de interferência observada foi:  $\text{I}^- > \text{TBA} > \text{CO}_3^{2-} > \text{Cl}^- > \text{N}_3^-$ . O íon  $\text{BrO}_3^-$  promoveu um aumento na constante de velocidade observada para a catálise com  $\text{Fe}^{3+}$ , devido a ação oxidante desta espécie.

É importante mencionar que, mesmo havendo uma redução na velocidade das reações observadas pelos ajustes cinéticos do perfil de degradação de fenol, os resultados de formação de radicais por EPR podem indicar um aumento na formação de radicais OH. Um aumento na geração de radicais na presença de  $\text{CO}_3^{2-}$  foi explicado por meio de uma reação paralela que ocorre entre o DMPO e o radical carbonato, formado durante os processos Fenton via reação com o radical hidroxila. Desta forma, é importante confrontar os resultados de EPR com as reações de degradação do substrato modelo e com os perfis de decomposição do peróxido de hidrogênio e especiação de ferro.

Experimentos de degradação por Fenton iniciado por  $\text{Fe}^{2+}$  na presença de múltiplos substratos foram realizados na presença de fenol, benzeno, tolueno e nitrobenzeno. Foi observado que a presença de tolueno, espécie doadora de elétrons ao anel aromático por efeito indutivo, posterga a degradação do fenol e do nitrobenzeno, espécies com caráter retirador de elétrons. O efeito indutivo parece ser o que define a ordem de degradação na presença de múltiplos substratos. Devido à rapidez com que o benzeno e o tolueno são degradados, o perfil de degradação destas espécies não pode ser monitorado. Estudos na presença de interferentes de reação mostraram que o dicromato e o TBA foram as espécies que mais inibiram a degradação destes substratos. A redução da constante de velocidade das reações é menor na presença de íons inorgânicos se comparada a reação conduzida apenas do fenol na presença dos mesmos interferentes.

A formação de radicais na presença de catalisadores heterogêneos foi monitorada por EPR, sendo observada uma correlação entre cristalinidade do óxido de ferro e a intensidade do sinal de DMPO-OH. Quanto menos cristalino é o óxido de ferro, maior a tendência em lixiviar ferro e promover a geração de radicais OH via catálise homogênea.

Capítulo II: Investigação dos mecanismos das reações de Fenton e da desinfecção solar na inativação da bactéria *E. coli*

## II 1. INTRODUÇÃO

A contaminação dos recursos hídricos e a escassez de água potável são alguns dos principais desafios enfrentados pela sociedade atual. A elevada demanda por água é atrelada ao elevado crescimento populacional e aos altos padrões de consumo, bem como ao tratamento inadequado da água e a expansão das áreas agrícolas. De acordo com uma estimativa do Relatório de Desenvolvimento Humano (UNPD, 2016), 63 milhões de pessoas não possuem acesso a uma fonte de água potável, enquanto que mais de 4 bilhões de pessoas enfrentam escassez de água ao menos um mês ao ano (M.MEKONNEN; HOEKSTRA, 2016; UNPD, 2016).

Conhecida há mais de 30 anos, a desinfecção solar, também denominada SoDis (do inglês Solar Disinfection), é uma alternativa viável para desinfecção de água em regiões sem acesso à água tratada. Atualmente estima-se que mais de 5 milhões de pessoas usem esta tecnologia para desinfecção da água, principalmente em países da América Latina, África e Ásia. O processo de desinfecção consiste em expor a água à irradiação solar, geralmente em garrafas transparentes de polietileno tereftalato (PET) (MCGUIGAN *et al.*, 2012).

O princípio da SoDis é a inativação de microrganismos patógenos pela ação germicida da radiação UV, aliada ao aumento na temperatura dos reatores expostos à radiação solar (SPUHLER; ANDRÉS RENGIFO-HERRERA; PULGARIN, 2010). Diversos autores atribuem a inativação dos microrganismos ao efeito direto da incidência desta radiação em estruturas como o DNA e enzimas (CASTRO-ALFÉREZ *et al.*, 2017b). Além disto, é reportada a formação de espécie reativas de oxigênio (ROs), que podem ocasionar danos à diversas estruturas celulares (MCGUIGAN *et al.*, 2012).

Recentemente, os processos Fenton têm sido empregados para aumentar a eficiência da desinfecção solar. Esta é uma alternativa promissora, uma vez que estes processos são capazes de remover contaminantes orgânicos ao mesmo tempo em que promovem a desinfecção (GIANNAKIS, 2018). Os processos Fenton podem ainda aumentar a biodegradabilidade dos contaminantes se utilizados como uma etapa prévia no tratamento de efluentes. Em alguns casos a aplicação deste processo pode dispensar as etapas biológicas, visto que a completa remoção da carga orgânica (mineralização) pode ser alcançada (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006).

Os processos de desinfecção solar e foto-Fenton são amplamente estudados, principalmente devido ao baixo custo dos reagentes utilizados e a elevada aplicabilidade destes processos em regiões com escassez de água potável. Ainda assim, algumas questões a respeito do mecanismo de reação e da inativação de microrganismos não são

completamente elucidadas. Explorar estes processos visando desvendar aspectos mecanísticos pode garantir uma maior aplicabilidade e uma melhor performance, o que pode difundir ainda mais o uso destes processos.

## II 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 A relação entre Fenton e a Desinfecção Solar

Em matrizes ambientais, o processo de desinfecção ocorre naturalmente quando na presença de matéria orgânica, íons de ferro e radiação solar (GIANNAKIS, 2018). Sendo assim, o emprego dos processos de Fenton na desinfecção de água pode ser considerado como uma forma de aumentar a velocidade e a eficiência deste processo natural, por meio da adição de peróxido de hidrogênio e espécies de ferro.

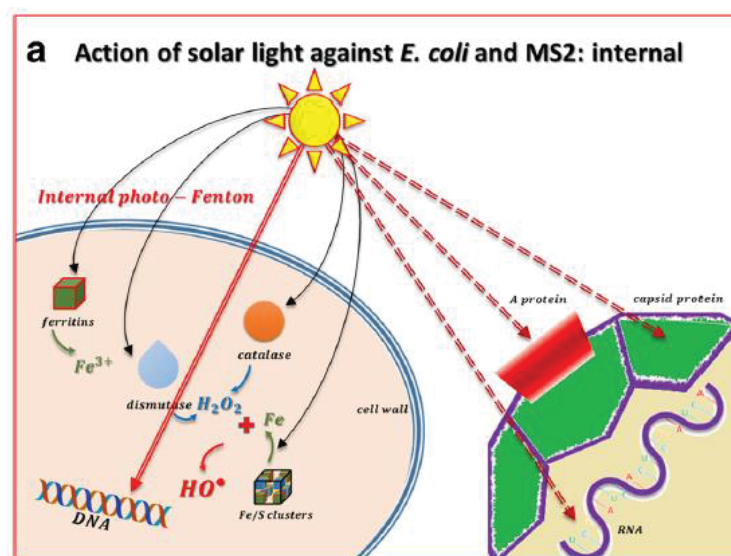
A parede celular dos microrganismos apresenta tantos grupos positivos (amidas e peptídeos) quanto negativos (polissacarídeos e carboxilatos), sendo que em pH próximo a neutralidade a interação com íons  $\text{Fe}^{3+}$  ocorre por meio dos grupamentos negativos (GIANNAKIS, 2018; GIANNAKIS *et al.*, 2013). Na presença de radiação, a interação entre o  $\text{Fe}^{3+}$  e a parede celular dos microrganismos promove uma reação de transferência de carga do ligante para o metal (TCLM), o que têm sido descrito como uma das formas pelas quais a parede celular dos microrganismos sofre oxidação durante processos foto-Fenton. Além da ação do  $\text{Fe}^{3+}$ , alguns microrganismos como a *E. coli* K12, possuem em sua parede celular estruturas denominadas porinas, que permitem a entrada de  $\text{Fe}^{2+}$  nas células (GIANNAKIS, 2018).

O peróxido de hidrogênio aplicado durante processos de desinfecção é capaz de difundir na parede celular das bactérias. Porém, o peróxido de hidrogênio é também uma das espécies ativas de oxigênio formadas na cadeia respiratória dos microrganismos, sendo a concentração desta espécie no protoplasma regulada pelas enzimas peroxidase e catalase. A exposição de bactérias à concentrações muito elevadas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ocasiona a morte celular, mas as concentrações usualmente empregadas em processos Fenton não são capazes de ocasionar este feito. Já na presença apenas de radiação UV, os microrganismos sofrem um acúmulo de danos internos, por meio de um processo de Fenton interno promovido pela presença de proteínas constituídas por ferro, como a ferritina, e o peróxido formado pela catalase (GIANNAKIS, 2018; GIANNAKIS *et al.*, 2013; WHITEHEAD; HEDGES, 2005).

Na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e Fe, a inativação das bactérias pode apresentar um período de indução que precede o início da inativação, podendo este período estar relacionado com a necessidade da formação de uma determinada concentração de espécies ativas que ocasiona a morte celular (GIANNAKIS *et al.*, 2013).

Os microrganismos mais comumente empregados em estudos de inativação microbiana por processos Fenton e foto-Fenton são as bactérias *Escherichia coli* e o colifago MS2, principalmente devido a facilidade de manipulação destes microrganismos em laboratório. Estes microrganismos são encontrados em concentrações elevadas em águas que sofreram aporte de esgoto doméstico, bem como em efluentes secundários (NIETO-JUAREZ, 2010; TAVARES; PAULA; BRITO, 2005; VALERO *et al.*, 2017; VILLEGAS-GUZMAN *et al.*, 2017). Os estudos conduzidos por Giannakis e colaboradores (GIANNAKIS, 2018) permitiram delinear algumas vias para inativação destas espécies em diferentes circunstâncias, tais como indicam os esquemas a seguir:

**FIGURA II. 1** POSSÍVEIS ROTAS DE INATIVAÇÃO DE *E. COLI* E MS2 PELA AÇÃO DA RADIAÇÃO SOLAR



(EXTRAÍDO DE GIANNAKIS, 2017)

## 2.2 Investigação dos mecanismos cinéticos aplicados para inativação bacteriana e teorias de desinfecção aplicadas a tratamento de água assistidos por radiação

Muitos modelos podem ser usados para investigar os perfis de inativação bacteriana, geralmente descritos como a contagem de colônias em função do tempo ou dose de radiação empregada. Os primeiros modelos cinéticos foram desenvolvidos para ajustar perfis de inativação térmica, buscando equações matemáticas que pudessem descrever a inativação

das células. O perfil cinético de inativação térmica é descrito por uma sigmoide, ou por uma equação não linear composta por três fases. O início da inativação apresenta um ombro ou período de indução, no qual não se observa redução na contagem de colônias. Este período é seguido de um decaimento exponencial que representa a rápida morte dos microrganismos, que é descrito por uma constante de velocidade de inativação  $k$ . A última fase consiste de uma cauda ou prolongamento da curva, indicando a presença de uma população residual (BEVILACQUA *et al.*, 2015). Esta subpopulação pode surgir em decorrência de uma predisposição genética que confere maior resistência ao processo de inativação, como também de uma adaptação dos microrganismos ao processo.

As principais causas do surgimento do período de indução foram descritas por Geeraerd (2000) e incluem:

A) Os microrganismos não estão isolados em solução, mas se organizam em agregados, ou clusters. O período de indução seria o tempo necessário para que todas as bactérias do cluster, com exceção de uma, sejam inativadas. A formação dos agregados sofre influência de parâmetros como carga superficial das células, pH e força iônica do meio. A presença dos clusters pode postergar a inativação, uma vez que algumas das células estarão protegidas do agente que causaria danos celulares (SONI *et al.*, 2008) .

B) As células vivas são capazes de contrabalancear os danos ocasionados por meio da síntese de novos componentes cruciais que tenham sido afetados pelo processo de esterilização. A partir de certo ponto, a taxa de degeneração dos componentes excede a capacidade de regeneração da célula, que então é inativada.

C) Um período de indução também pode ser observado caso o meio ofereça proteção aos organismos pela presença de proteínas, gorduras, ou outros compostos orgânicos capazes de absorver os impactos prejudiciais aos microrganismos.

D) Finalmente, este período pode estar relacionado com o acúmulo de danos necessários para a inativação da célula (BEVILACQUA *et al.*, 2015).

A literatura indica que são muitos os fatores que promovem alterações no perfil cinético de inativação bacteriana. Alterações na temperatura, na presença e na concentração de catalisador e oxidante para promover o processo Fenton, modificações no pH do meio e a presença de complexantes e de matéria orgânica são alguns dos fatores que podem afetar este perfil (GIANNAKIS *et al.*, 2014a, 2017b; RUALES-LONFAT *et al.*, 2016). Diante



disto, muitas equações e modelos foram propostos, mas nenhuma que abrangesse e explicasse estas alterações de maneira efetiva (MARUGÁN *et al.*, 2008).

Uma das equações mais empregadas para ajustar os perfis de inativação é a equação de Geeraerd, desenvolvida para ajustar perfis de esterilização por aumento de temperatura, mas que têm sido também aplicada para ajustar outros processos de inativação, tais como SoDis (BOYLE *et al.*, 2008), foto-Fenton solar (GIANNAKIS *et al.*, 2018), e fotocatálise (RODRÍGUEZ-CHUECA *et al.*, 2017). Este modelo é baseado na relação de primeira ordem entre um componente crítico para a sobrevivência do microrganismo (C) que sofre inativação térmica, e o tempo de inativação t:

$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad \text{II.1}$$

A inativação do componente C seria função da concentração de C, da concentração de moléculas / substância que causa o efeito letal, e da constante de reação k, que teria uma dependência com a temperatura seguindo a equação de Eyring. Para explicar o período de indução inicial, Geeraerd introduziu o termo alfa ( $\alpha$ ) à taxa de inativação. Alfa é perto de zero ao início do processo, pois o componente crítico C tem sua concentração máxima, e se aproxima de um ao final do período de indução, quando suficiente concentração de C sofreu inativação por calor:

$$\alpha = \frac{1}{1 + C} \quad \text{II.2}$$

Para explicar o encaudamento da curva de inativação, Geeraerd propôs o surgimento de uma população mais resistente,  $N_{res}$ , introduzindo o seguinte termo baseado na formulação da equação logística clássica.

$$\frac{dN}{dt} = -k\alpha \left(1 - \frac{N_{res}}{N}\right) N \quad \text{II.3}$$

A seguinte equação é a solução para o modelo de Geeraerd, descrita pelos parâmetros k, ou constante de inativação,  $N_{res}$ , ou população residual, e SL, tamanho do “ombro” ou período de indução, expresso em unidades de tempo. Analisando a influência destes parâmetros para o perfil resultante da equação, k fornece a inclinação do decaimento linear, S o ponto de inflexão ou ponto médio da sigmoide, e  $N_{res}$  movimenta a sigmoide no eixo y.

$$N(t) = (N_0 - N_{res}) e^{-kt} \left( \frac{e^{k SL}}{1 + (e^{kSL} - 1)e^{-kt}} \right) + N_{res} \quad \text{II.4}$$

Este modelo tem como vantagem a aplicação em diversos perfis de curva, incluindo decaimento logarítmico, com formato apresentando tanto período de indução quanto encaudamento, perfis com período de indução e decaimento logarítmico, e decaimento logarítmico com encaudamento. Outros autores aplicaram este modelo em situações onde não se observa população residual ( $N_{\text{res}} = 0$ ) (GIANNAKIS *et al.*, 2018; VALERO; CEJUDO; GARCÍA-GIMENO, 2014). Considerando a probabilidade de sobrevivência  $S$ , esta equação pode ser simplificada para:

$$\frac{N}{N_0} = \frac{e^{kSL}}{e^{kt} + e^{kSL} - 1} \quad \text{II.5}$$

Entretanto, os perfis de inativação de SoDis são na realidade um reflexo da resistência da população de bactérias ao estresse causado pela incidência de radiação. Esta resistência segue uma distribuição probabilística conhecida como distribuição de Poisson, que descreve a probabilidade de um evento que em média ocorre  $n$  vezes, ocorrer exatamente  $k$  vezes de acordo com a função (NOMIYA, 2013; ZHAO *et al.*, 2015):

$$P(x = k) = \frac{n^k e^{-n}}{k!} \quad \text{II.6}$$

Esta teoria probabilística fundamenta os modelos conhecidos como alvos (*target*), nos quais o estresse é causado pela incidência de radiação (hit) em alvos que podem ser organelas ou outras estruturas celulares com relevância para a sobrevivência do microrganismo. Fazendo uma analogia com a distribuição de Poisson, o evento seria a inativação de um alvo provocado pela incidência de radiação (ou hit), o qual poderia ocorrer  $n$  vezes, sendo  $k$  o número de hits necessários para inativar o alvo. Os modelos alvo são baseados em como a sensibilidade à radiação UV irá afetar uma unidade biológica  $S$  de acordo com o fluxo de radiação, ou com a dose aplicada ( $D$ ) (HARM, 1980):

$$\frac{dS}{dD} = -CS \quad \text{II.7}$$

Integrando a concentração da espécie  $S$  pela dose  $D$ , a seguinte relação é obtida

$$\frac{S}{S_0} = e^{-CD} \quad \text{II.8}$$

Onde  $C$  seria uma constante de sensibilidade, relacionada com a constante de velocidade da inativação. Exemplos de modelos fundamentados na teoria do alvo são o único hit e múltiplos alvos (SHMT, *Single-Hit Multi-Target*) e o modelo quadrático linear. Estes modelos são muito empregados em estudos de morte celular em decorrência da incidência

de radiação no campo da oncologia (COLLIS *et al.*, 2017; ZHAO *et al.*, 2015), mas são pouco empregados para o estudo da inativação de bactérias.

O modelo SHMT foi desenvolvido com base na soma de probabilidades. A probabilidade de um alvo não ser atingido é  $e^{-CD}$ , onde C é a sensibilidade do alvo, e D é a dose de radiação aplicada. A probabilidade de que M alvos idênticos sejam atingidos seria  $(1 - e^{-CD})^M$ . Portanto, a função que descreve a fração de indivíduos onde nem todos os alvos foram atingidos pode ser escrita como:

$$\frac{N}{N_0} = 1 - (1 - e^{-(CD)})^M \quad \text{II.9}$$

O modelo SHMT permite a obtenção de dois diferentes parâmetros, um representando a sensibilidade do sistema à absorção de radiação (parâmetro C), e outro indicando o número de alvos atingidos pela radiação absorvida (parâmetro M). Esta equação foi desenvolvida considerando a exposição das células à determinada dose de radiação, mas pode ser expressa em termos do tempo de inativação caso o parâmetro dose seja substituído pela irradiância multiplicada pelo tempo (variável independente). A análise dos parâmetros desta função permite observar que o parâmetro C representa a inclinação da parte linear da sigmoide, assim como a constante de velocidade do modelo de Geeraerd, e que o parâmetro M fornece a forma da curva, que pode ser uma sigmoide ou um decaimento exponencial.

Zhao e colaboradores (2015) combinaram operadores de lógica difusa com a distribuição de Poisson empregada na teoria de alvos para gerar a seguinte expressão que representa uma inativação de múltiplos hits e alvos:

$$S = \left[ 1 - \left( 1 - e^{-VD} \sum_{k=0}^{n-1} \frac{(VD)^k}{k!} \right)^{Na} \right]^{\frac{1}{a}} \quad \text{II.10}$$

Nesta expressão V é o volume do alvo, D a dose de radiação, N o número de alvos e n o número de vezes que cada alvo é atingido. Quando ambos N e n são iguais a um, esta expressão gera a função generalizada de único hit e único alvo:

$$S = [1 - (1 - e^{-VD})^a]^{\frac{1}{a}} \quad \text{II.11}$$

Após operações matemáticas considerando  $VD \ll 1$ , ou seja a região de baixa dose, esta expressão é reduzida para uma forma quadrática-linear escrita conforme a seguir, considerando a dose como sendo o produto entre a irradiância (F) e o tempo (x):

$$\ln S(x) = C - AFx - B(Fx)^2 \quad \text{II.12}$$

Nesta expressão,  $F$  é a irradiância e  $A$ ,  $B$  e  $C$  são os parâmetros que posteriormente são empregados para estimar o volume do alvo e o número de hits necessários para inativar um alvo de acordo com as seguintes equações:

$$C = -\frac{(\alpha - 1)(\alpha - 3)}{2\alpha} \quad \text{II.13}$$

$$A = (2 - \alpha)V \quad \text{II.14}$$

O parâmetro  $\alpha$  é sempre positivo, e quando igual a 1 indica que um hit leva a uma inativação. Quando  $\alpha > 1$ , um hit causa menos do que uma inativação, indicando que mecanismos de reparação estão ativos na célula. Já quando  $\alpha < 1$  um hit causa mais do que uma inativação, indicando que efeitos indiretos como a formação de ROs podem estar controlando a inativação. O parâmetro  $V$  é relacionado ao volume do alvo (ZHAO *et al.*, 2015).

Dentro do campo que estuda a inativação de bactérias existem portanto muitas teorias que podem ser usadas para explicar a inativação. É importante que o modelo a ser utilizado para ajuste dos dados considere parâmetros relacionados aos efeitos biológicos, para que não seja um mero ajuste matemático.

### II 3. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho consistiu em avaliar modelos cinéticos para inativação bacteriana por processos de desinfecção solar e foto-Fenton, capazes de descrever estes processos em diferentes condições reacionais. Para isto os seguintes objetivos específicos foram atendidos:

- Estudo dos modelos cinéticos mais empregados para ajustes dos perfis de inativação de microrganismos na literatura;
- Emprego dos modelos em dados de inativação de *E.coli* por desinfecção solar;
- Ajuste de dados de inativação de *E.coli* por processos Fenton e foto-Fenton;

### II 4. MÉTODOS

#### 4.1 Conjuntos de dados

Os dados utilizados neste trabalho foram fornecidos pelo Advanced Oxidation Processes Group (GPAO) da École polytechnique fédérale de Lausanne (EPFL), e são descritos na Tabela II.1.

**TABELA II. 1 . DADOS EMPREGADOS NOS AJUSTES DA INATIVAÇÃO DE *E. COLI***

Conjunto de dados	Meio	Temperatura (°C)	Contagem inicial (UFC mL <sup>-1</sup> )	Irradiância (W m <sup>-2</sup> )	
1 SoDis	Água residual sintética*	20; 30; 40; 50; 60	10 <sup>3</sup> ;10 <sup>4</sup> ;10 <sup>5</sup> ;10 <sup>6</sup>	800; 1200	(GIANNAKIS <i>et al.</i> , 2014b)
2 SoDis e foto-Fenton	Água de lago**	20; 30; 40; 50	10 <sup>6</sup>	400; 800; 1200	Não publicado

\*Composição da água residual sintética: 160 mg L<sup>-1</sup> peptona, 110 mg L<sup>-1</sup> extrato de carne, 30 mg L<sup>-1</sup> ureia, 28 mg L<sup>-1</sup> K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 7 mg L<sup>-1</sup> NaCl, 4 mg L<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, 2 mg L<sup>-1</sup> MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O. Solução inicial diluída a 10 % em água destilada.

\*\* Lago Geneva, localizado no sul da Suíça.

As reações de foto-Fenton foram conduzidas no mesmo reator descrito anteriormente, sendo que foram empregadas duas diferentes proporções entre Fe<sup>2+</sup> (FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0,5:5 e 1:10 ppm.

## 4.2 Preparo das suspensões de E.coli e experimentos de inativação

O preparo da suspensão inicial da bactéria *E.coli* K12 (MG 1655, Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen) foi feito conforme descrito no trabalho de Giannakis e colaboradores (GIANNAKIS *et al.*, 2014b). Neste procedimento, uma colônia foi inoculada em 5mL de Luria-Bertani – LB (10 g de triptona, 5 g de extrato de levedura e 10 g de NaCl para 1 litro de água destilada) e incubada por 8 horas. Em seguida, 2,5 mL foram retirados e diluídos em 250 mL de LB, sendo incubado por 15 horas. As bactérias foram então lavadas por três vezes em solução salina (8 g/L de NaCl e 0.8 g/L de KCl), sob centrifugação a 5000 rpm. As bactérias foram finalmente dispersas em solução salina, resultando em uma suspensão padrão de aproximadamente 109 UFC/mL.

A quantificação das bactérias foi feita pelo método de espalhamento em placa (spread-plate) (GIANNAKIS *et al.*, 2014a). As reações foram conduzidas em um reator de Pyrex de 100 mL contendo a suspensão bacteriana (~106 UFC/mL) agitada magneticamente.

A radiação foi aplicada usando um simulador de luz solar (Suntest, Hanau), equipado com uma lâmpada de Xenônio 1500 W com refrigeração a ar. As reações foram conduzidas em duplicata, sendo que alíquotas de cada reação foram submetidas a uma diluição em série em solução salina, para redução da concentração de colônias. Amostragens de duas ou mais diluições foram escolhidas para análise por espalhamento em placa, garantindo assim uma contagem inicial de colônias entre 15 e 150.

### 4.3 Ajustes cinéticos

As equações cinéticas usadas neste trabalho foram modificadas para ajustar o perfil de inativação em termos da probabilidade de sobrevivência ( $S$ ), definida como  $N/N_0$ , sendo  $N$  a população após a incidência de radiação e  $N_0$  a população inicial, conforme o apresentado na Introdução. Esta é uma maneira de simplificar a comparação entre perfis com diferentes populações iniciais. Entretanto, esta padronização requer que a concentração inicial de bactérias seja determinada com certa precisão, para não comprometer os demais valores experimentais. O número exato de células presente no início dos ensaios pode ser difícil de ser determinado, e caso o  $N_0$  não corresponda exatamente ao tempo inicial ( $t_0$ ) todos os resultados de  $S$  serão imprecisos (GEERAERD; HERREMANS; VAN IMPE, 2000). Nos dados utilizados, o número inicial de colônias foi determinado imediatamente antes do início da incidência de radiação. Resultados anômalos foram posteriormente descartados por meio do teste Q de Dixon, (DEAN; DIXON, 1951). O ajuste dos modelos foi feito no software da Matlab R2014a empregando um método de ajuste não linear com o algoritmo Trust-region. Intervalos de confiança foram estimados para os modelos em um nível de confiança de 95 % e os dados fora deste intervalo foram excluídos do modelo final. Os modelos foram posteriormente comparados usando o critério de informação de Akaike (AIC).

## II 5. RESULTADOS

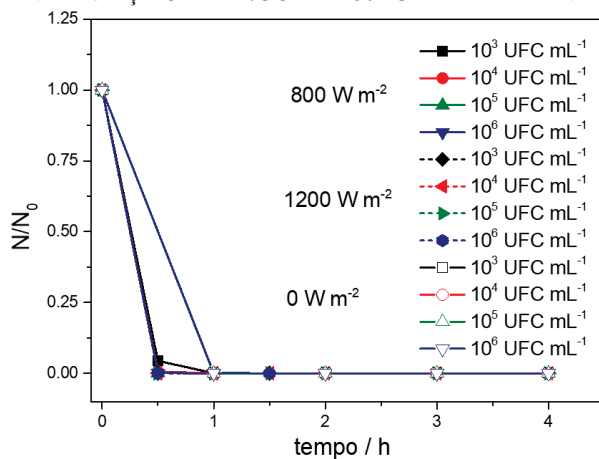
### 5.1 Conjunto de dados 1 – SoDis

#### 5.1.1 Ajuste à equação de Geeraerd

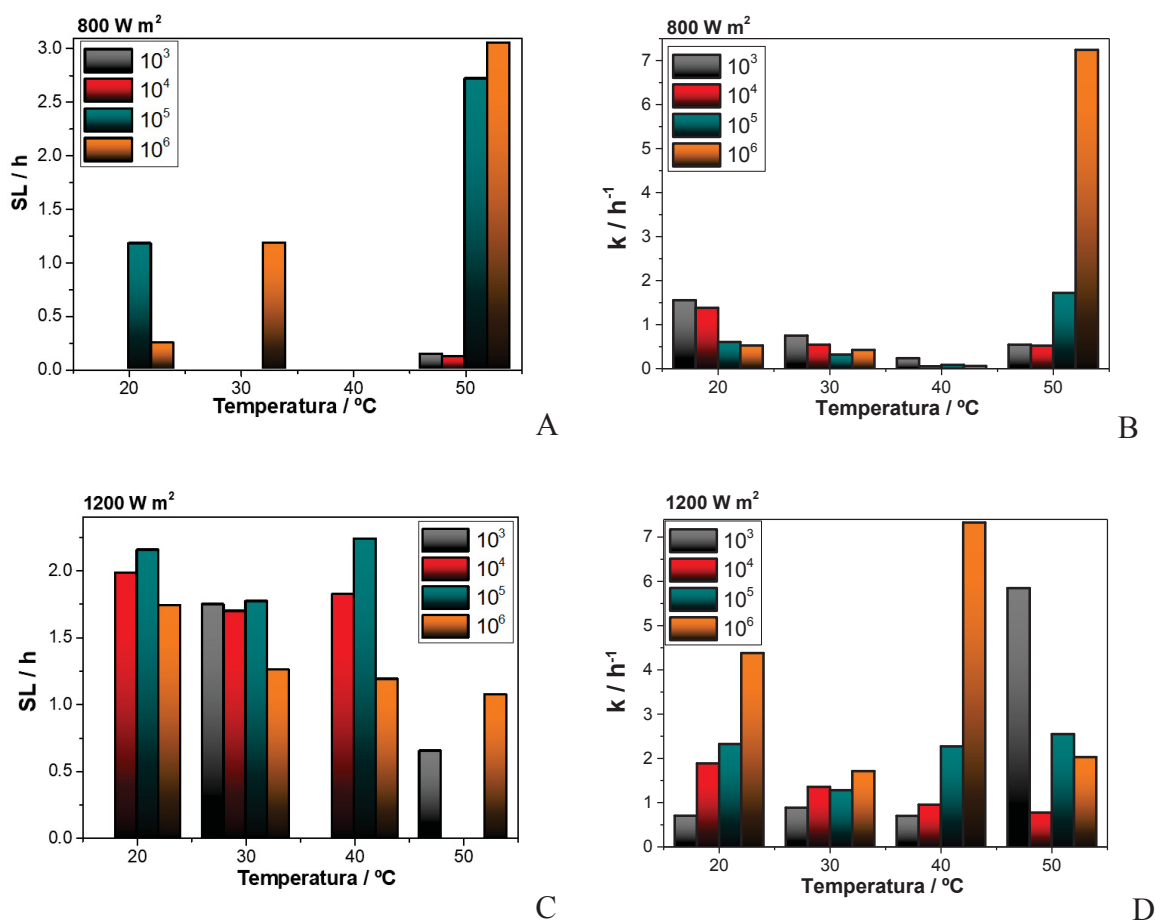
O efeito térmico observado em 60 °C nos dados obtidos em água residual sintética (conjunto de dados 1) foi muito significativo e os resultados mostraram não depender da irradiância, como observado na Figura II. 2. A inativação foi atribuída à esterilização térmica, e estes resultados não foram considerados para a modelagem cinética. Nos dados restantes, o primeiro modelo avaliado foi o de Geeraerd (Equação II.5). O ajuste dos dados

a este modelo foi adequado para a maior parte das reações, com exceção das realizadas na temperatura de 40°C. Os gráficos resultantes dos ajustes podem ser visualizados no Anexo V, sendo os parâmetros relevantes para este modelo apresentados na Tabela II. 2.

**FIGURA II. 2 INATIVAÇÃO DA E.COLI A 60 °C EM DIFERENTES IRRADIÂNCIAS**



**FIGURA II. 3 GRÁFICOS DE BARRAS COMPARANDO OS DIFERENTES PARÂMETROS OBTIDOS COM O AJUSTE A EQUAÇÃO DE GEERAERD AO CONJUNTO DE DADOS 1**





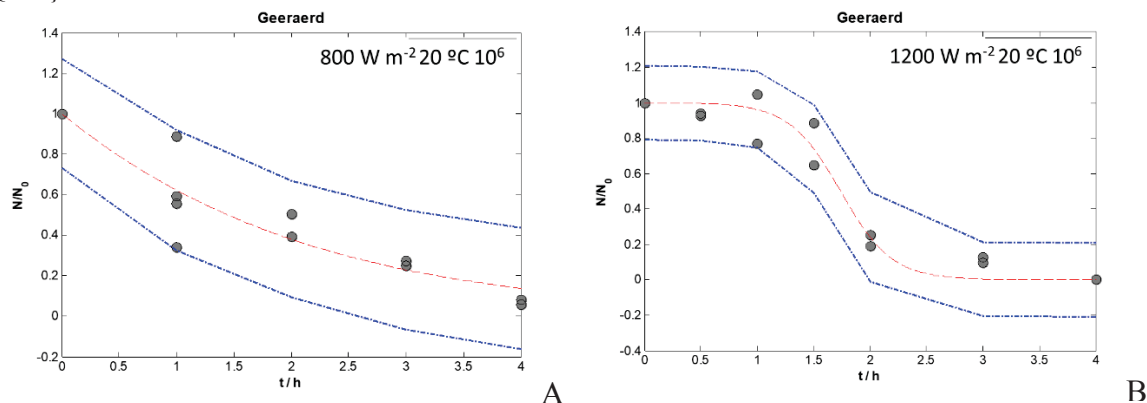
**TABELA II. 2** PARÂMETROS OBTIDOS COM AJUSTES DO CONJUNTO DE DADOS 1 À EQUAÇÃO DE GEERAERD - II.5

	800 W m <sup>-2</sup>				1200 W m <sup>-2</sup>			
	SL	k	R <sup>2</sup>	AIC	SL	k	R <sup>2</sup>	AIC
T20_10 <sup>3</sup>	0,00	1,55	0,964	-29,5	0,00	0,702	0,942	-16,5
T20_10 <sup>4</sup>	0,00	1,38	0,968	-26,0	1,98	1,88	0,915	-33,0
T20_10 <sup>5</sup>	1,18	0,602	0,938	-26,5	2,15	2,32	0,706	-8,55
T20_10 <sup>6</sup>	0,246	0,524	0,887	-18,9	1,74	4,38	0,953	-26,2
T30_10 <sup>3</sup>	0,00	0,748	0,853	-23,1	1,75	0,882	0,826	-31,2
T30_10 <sup>4</sup>	0,00	0,540	0,730	-7,06	1,70	1,35	0,965	-37,9
T30_10 <sup>5</sup>	0,00	0,320	0,967	-34,7	1,77	1,28	0,872	-30,5
T30_10 <sup>6</sup>	1,179	0,424	0,690	-10,0	1,26	1,71	0,954	-36,7
T40_10 <sup>3</sup>	0,00	0,234	-0,463	5,51	0,00	0,700	0,941	-33,4
T40_10 <sup>4</sup>	0,00	0,0514	-0,408	-1,95	1,83	0,950	0,938	-32,4
T40_10 <sup>5</sup>	0,00	0,0820	-0,639	-11,9	2,24	2,27	0,945	-37,5
T40_10 <sup>6</sup>	0,00	0,0579	0,0923	-6,89	1,19	7,33	0,912	-21,2
T50_10 <sup>3</sup>	0,139	0,542	0,910	-23,9	0,649	5,85	0,999	-69,0
T50_10 <sup>4</sup>	0,121	0,520	0,919	-19,9	0,00	0,774	0,958	-36,9
T50_10 <sup>5</sup>	2,72	1,72	0,900	-16,6	0,00	2,55	0,986	-66,3
T50_10 <sup>6</sup>	3,05	7,24	0,709	7,79	1,07	2,03	0,893	-28,9

O parâmetro SL deveria diferenciar os perfis com e sem período de indução, que de fato determina o quão próximo de um decaimento exponencial ou linear está o perfil de inativação. Nas Figuras II.4 A e B dois diferentes perfis de inativação podem ser observados, sendo que um período de indução é visto somente na Figura II.4 B. Os dados obtidos a 800 W m<sup>-2</sup> apresentaram baixos valores para o parâmetro SL, como exemplificado na Figura II.3 A. Porém o modelo de Geeraerd prevê a existência de um obro mesmo em perfis exponenciais, que não possuem período de indução. De maneira geral, os dados obtidos na irradiância de 1200 W m<sup>-2</sup> apresentaram maiores valores para o parâmetro SL, indicando que estes dados representam inativações com período inicial de crescimento ou de indução.

Porém, a constante de velocidade é maior nos dados em 1200 quando comparados aos obtidos em  $800 \text{ W m}^{-2}$ , o que indica que, uma vez iniciada, a inativação é mais rápida na maior irradiância.

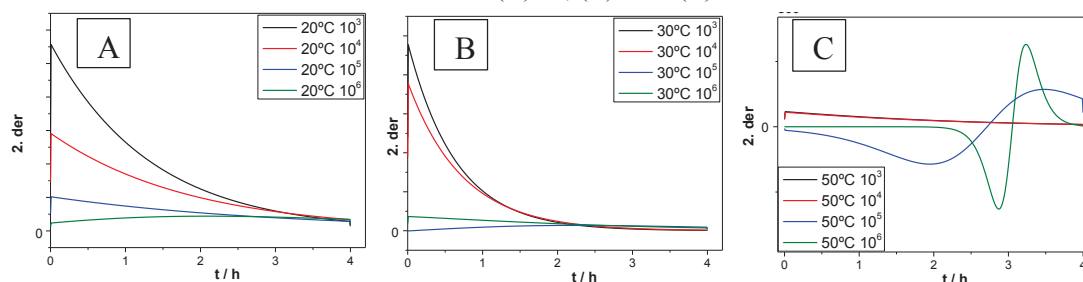
**FIGURA II. 4.** DADOS MOSTRANDO DUAS DIFERENTES TENDÊNCIAS AJUSTADAS COM A EQUAÇÃO DE GEERAERD



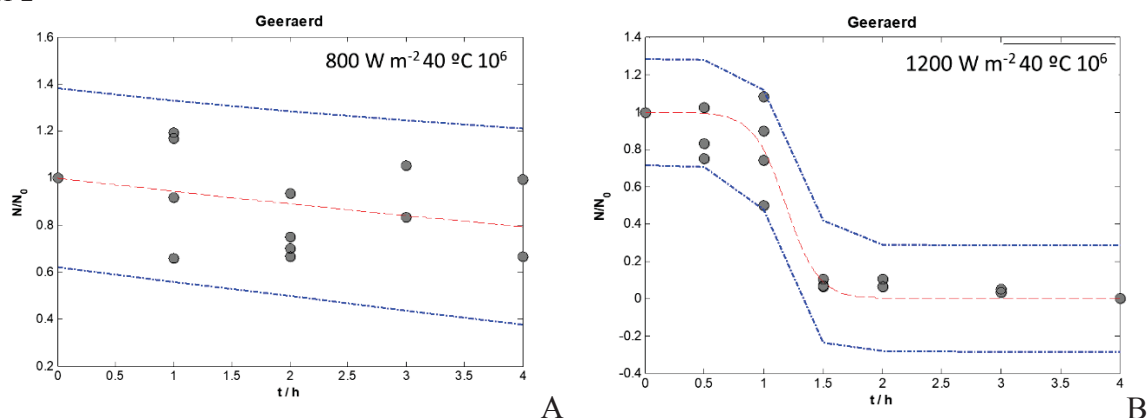
Uma maneira mais precisa de se determinar o período de indução é observar o gráfico da segunda derivada do ajuste. A existência de um período de indução pressupõe que este gráfico terá um ponto de inflexão, ou seja, que terá um mínimo onde a derivada possui valor negativo, atravessando o zero da abscissa no ponto médio, e um máximo na região onde a segunda derivada é positiva (Figura II.5 C). O gráfico da segunda derivada dos ajustes para  $800 \text{ W m}^{-2}$  é mostrado a seguir. É possível perceber que apenas os dados adquiridos a  $50^\circ\text{C}$  de concentração inicial  $10^5$  e  $10^6$  apresentam período de indução em 2 e 2,8 horas, respectivamente.

Os dados a  $40^\circ\text{C}$  e  $800 \text{ W m}^{-2}$  não apresentaram inativação significativa, contrariamente aos dados adquiridos na mesma temperatura mas na irradiância de  $1200 \text{ W m}^{-2}$  (Figura II. 6). Logo, fica claro que a irradiância de  $1200 \text{ W m}^{-2}$  é suficiente para promover a inativação a  $40^\circ\text{C}$ , o que não é possível com  $800 \text{ W m}^{-2}$ . Por conseguinte, os valores para o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) destes dados indicam falta de ajuste (Tabela II.2). Uma vez que a temperatura ótima para crescimento da *E. coli* é em torno de  $37^\circ\text{C}$  (NOOR *et al.*, 2013), danos incididos da radiação devem superar a capacidade de regeneração e a probabilidade de crescimento nesta temperatura. Noor e colaboradores (2013) estudaram o crescimento da *E. coli* em diferentes temperaturas em meios de cultura e observaram que a tendência de crescimento é interrompida em  $45^\circ\text{C}$ , o que explica o porquê de a  $50^\circ\text{C}$  e  $800 \text{ W m}^{-2}$  a inativação ser novamente observada.

**FIGURA II. 5** GRÁFICOS DA SEGUNDA DERIVADA DO AJUSTE DA EQ. DE GEERAERD PARA O CONJUNTO DE DADOS 1 A 800 W M-2 EM (A) 20, (B) 30 E (C) 50 °C

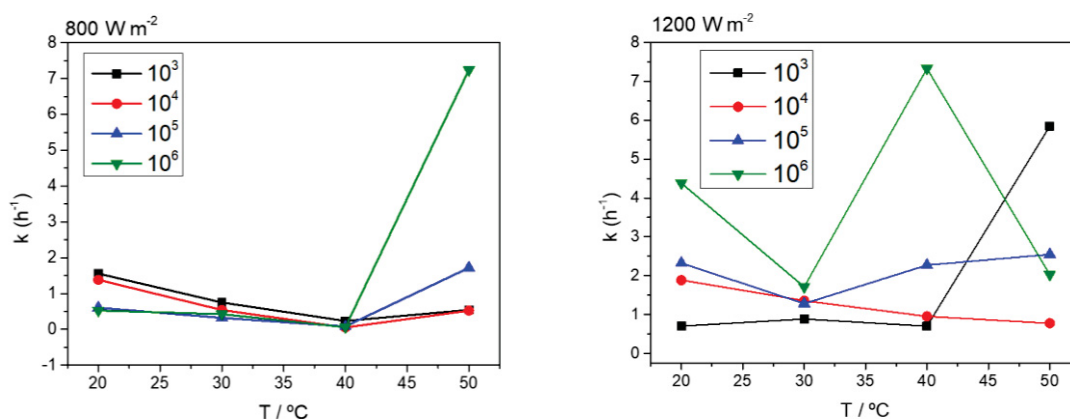


**FIGURA II. 6** INATIVAÇÃO DE *E. COLI* A 40 °C NA IRRADIÂNCIA DE (A) 800 W M-2 E (B) 1200 W M-2



Não é possível observar uma relação entre a constante de velocidade e a temperatura (Figura II. 7), indicando que a inativação por SoDis não segue a equação de Arrhenius. Zakhem e colaboradores (2007) observaram um perfil de inativação que seguiu o comportamento previsto por Arrhenius entre 30 e 50 °C na inativação térmica de *E.coli* feita em meio aquoso na presença de campos elétricos pulsados (EL ZAKHEM *et al.*, 2007). A mesma tendência foi observada por Ortega-Gómez (2012) na inativação de *Enterococcus faecalis* por foto-Fenton em meio aquoso fortificado com 20 ppm de carbono dissolvido proveniente de resorcinol (ORTEGA-GÓMEZ *et al.*, 2012). Porém, os mecanismos de inativação são muito diferentes para cada processo e cada meio, e no caso dos experimentos descritos neste trabalho, a temperatura afetou a capacidade de regeneração da célula contra os danos causados pela radiação, conforme observado nos dados a 40 °C e 800 W m<sup>-2</sup> (Figura II.6 A).

**FIGURA II. 7** GRÁFICOS RELACIONANDO TEMPERATURA E CONSTANTE DE VELOCIDADE PARA O CONJUNTO DE DADOS 1



### 5.1.2 Ajuste ao modelo de único hit e múltiplos alvos: Single-Hit Multi-Target (SHMT)

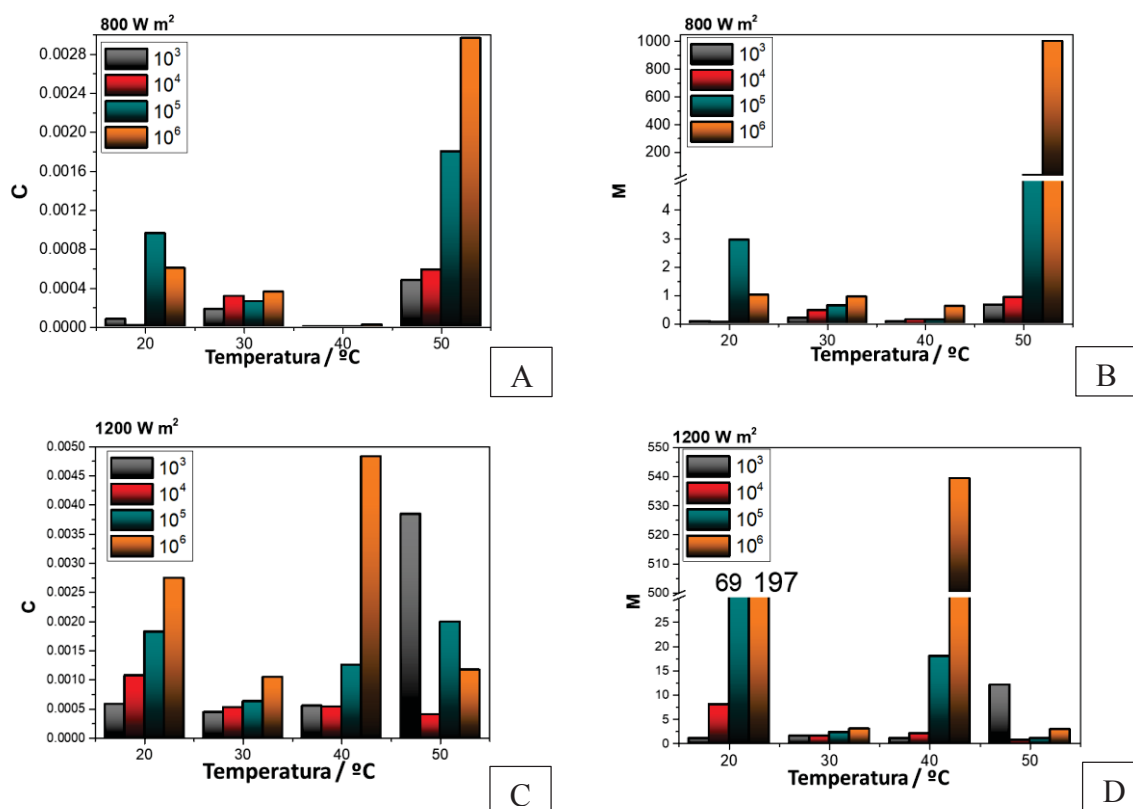
O modelo SHMT, cuja equação foi apresentada anteriormente (II.9), fornece dois parâmetros principais para avaliação dos dados de inativação, sendo eles uma constante de sensibilidade à radiação aplicada ( $C$ ); e um parâmetro relacionado ao número de alvos que devem ser comprometidos para que ocorra a inativação ( $M$ ). Os resultados apresentados nas tabelas a seguir mostram estes parâmetros para o ajuste do conjunto de dados 1.

**TABELA II. 3** PARÂMETROS OBTIDOS COM AJUSTES DO CONJUNTO DE DADOS 1 NA IRRADIÂNCIA DE 800 W M-2 À EQUAÇÃO SHMT - II.9

800 W m <sup>-2</sup>				
	C (sensibilidade)	M (alvo)	R <sup>2</sup>	AIC
T20_10 <sup>3</sup>	$7,72 \times 10^{-5} \pm 0$	$6,32 \times 10^{-2} \pm 1,2 \times 10^{-3}$	0,987	-66,9
T20_10 <sup>4</sup>	$9,89 \times 10^{-6} \pm 5,1 \times 10^{-6}$	$3,99 \times 10^{-2} \pm 2,1 \times 10^{-2}$	0,994	-79,0
T20_10 <sup>5</sup>	$6,29 \times 10^{-4} \pm 3,6 \times 10^{-4}$	$1,35 \pm 1,00$	0,938	-26,4
T20_10 <sup>6</sup>	$6,01 \times 10^{-4} \pm 5,0 \times 10^{-4}$	$0,992 \pm 0,900$	0,887	-18,9
T30_10 <sup>3</sup>	$1,79 \times 10^{-4} \pm 2,3 \times 10^{-4}$	$0,181 \pm 0,140$	0,939	-43,8
T30_10 <sup>4</sup>	$3,14 \times 10^{-4} \pm 6,0 \times 10^{-4}$	$0,458 \pm 0,710$	0,764	-9,70
T30_10 <sup>5</sup>	$2,60 \times 10^{-4} \pm 1,1 \times 10^{-4}$	$0,621 \pm 0,250$	0,936	-41,0
T30_10 <sup>6</sup>	$3,57 \times 10^{-4} \pm 4,6 \times 10^{-4}$	$0,930 \pm 1,10$	0,688	-9,94
T40_10 <sup>3</sup>	$4,48 \times 10^{-9} \pm 0$	$6,17 \times 10^{-2} \pm 1,2 \times 10^{-2}$	0,505	-18,5
T40_10 <sup>4</sup>	$1,48 \times 10^{-9} \pm 0$	$0,1346 \pm 0,057$	0,118	-7,23

T40_10 <sup>5</sup>	2,58x10 <sup>-9</sup> ± 0	0,125 ± 0,02	0,497	-27,7
T40_10 <sup>6</sup>	1,81x10 <sup>-5</sup> ± 2,2 x10 <sup>-5</sup>	0,592 ± 2,10	0,106	-8,10
T50_10 <sup>3</sup>	4,77x10 <sup>-4</sup> ± 4,7 x10 <sup>-4</sup>	0,645 ± 0,62	0,856	-20,1
T50_10 <sup>4</sup>	5,85 x10 <sup>-4</sup> ± 4,6 x10 <sup>-4</sup>	0,913 ± 0,86	0,920	-20,0
T50_10 <sup>5</sup>	1,8x10 <sup>-3</sup> ± 1,1 x10 <sup>-3</sup>	33,6 ± 8,4	0,868	-12,3
T50_10 <sup>6</sup>	2,96x10 <sup>-3</sup> ± 5,5x10 <sup>-4</sup>	1000 ± 0	0,703	8,79
<b>1200 W m<sup>-2</sup></b>				
	<b>C (sensibilidade)</b>	<b>M (alvo)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>AIC</b>
T20_10 <sup>3</sup>	5,75x10 <sup>-4</sup> ± 4,8x10 <sup>-4</sup>	0,978 ± 0,3	0,942	-17,5
T20_10 <sup>4</sup>	1,07x10 <sup>-3</sup> ± 4,810 <sup>-4</sup>	7,96 ± 1,9	0,896	-28,7
T20_10 <sup>5</sup>	1,82x10 <sup>-3</sup> ± 1,6 x10 <sup>-3</sup>	69,1 ± 44	0,677	-6,69
T20_10 <sup>6</sup>	2,80x10 <sup>-3</sup> ± 1,1 x10 <sup>-3</sup>	197 ± 80	0,972	-30,3
T30_10 <sup>3</sup>	4,36 x10 <sup>-4</sup> ± 2,3x10 <sup>-4</sup>	1,47 ± 0,9	0,795	-27,4
T30_10 <sup>4</sup>	6,53x10 <sup>-4</sup> ± 3,0x10 <sup>-4</sup>	2,13 ± 1,4	0,917	-27,4
T30_10 <sup>5</sup>	6,23 x10 <sup>-4</sup> ± 3,3x10 <sup>-4</sup>	2,24 ± 1,7	0,831	-24,6
T30_10 <sup>6</sup>	1,04 x10 <sup>-3</sup> ± 3,3x10 <sup>-4</sup>	2,92 ± 1,7	0,954	-36,8
T40_10 <sup>3</sup>	5,47x10 <sup>-4</sup> ± 2,4x10 <sup>-4</sup>	0,933 ± 0,44	0,836	-34,6
T40_10 <sup>4</sup>	5,33x10 <sup>-4</sup> ± 2,4x10 <sup>-4</sup>	1,99 ± 1,2	0,919	-28,5
T40_10 <sup>5</sup>	1,25x10 <sup>-3</sup> ± 5,1x10 <sup>-4</sup>	17,9 ± 15	0,913	-29,0
T40_10 <sup>6</sup>	4,83x10 <sup>-3</sup> ± 3,4 x10 <sup>-3</sup>	539 ± 228	0,910	-21,0
T50_10 <sup>3</sup>	3,84x10 <sup>-3</sup> ± 2,3x10 <sup>-4</sup>	12,0 ± 1,9	0,999	-67,4
T50_10 <sup>4</sup>	4,46x10 <sup>-4</sup> ± 2,9x10 <sup>-4</sup>	0,575 ± 0,38	0,918	-30,8
T50_10 <sup>5</sup>	1,61x10 <sup>-3</sup> ± 8,3x10 <sup>-4</sup>	0,594 ± 0,44	0,978	-64,2
T50_10 <sup>6</sup>	1,16x10 <sup>-3</sup> ± 5,5x10 <sup>-4</sup>	2,78 ± 2,2	0,886	-27,4

**FIGURA II. 8** GRÁFICO DE BARRAS DOS PARÂMETROS OBTIDOS COM O AJUSTE DO CONJUNTO DE DADOS 1 AO MODELO SHMT



Não é possível visualizar correlações importantes para os parâmetros C e M e a temperatura ou a contagem inicial de bactérias. Na Figura II.8 A é possível verificar que o parâmetro sensibilidade à radiação, C, é muito pequeno para os dados adquiridos em 800 W m<sup>-2</sup> e 40°C, que foram os que não apresentaram inativação, conforme discutido anteriormente (Figura II. 6A). Nos dados adquiridos em 800 W m<sup>-2</sup> (Figura II.8 A e B) é também possível verificar um aumento considerável dos parâmetros C e M em 50 °C, que pode estar relacionado a maior susceptibilidade à inativação em decorrência de efeitos térmicos. Para 1200 W m<sup>-2</sup>, observa-se que em geral, os valores para o parâmetro C são superiores aos observados em 800 W m<sup>-2</sup>, o que pode estar relacionado ao aumento na sensibilidade em decorrência do aumento na irradiância.

### 5.1.3 Ajuste ao modelo quadrático linear (LQ)

A aproximação ao modelo quadrático linear proposta por Zhao e colaboradores (2015) permite a obtenção de dois parâmetros, sendo um relacionado ao volume do alvo (V) e outro ao número de hits necessários para provocar a inativação ( $\alpha$ ). O ajuste dos dados foi feito empregando-se a equação II .12, que gerou os parâmetros apresentados na Tabela II. 5.

**TABELA II. 4** PARÂMETROS OBTIDOS COM AJUSTES DO CONJUNTO DE DADOS 1 NA IRRADIÂNCIA DE 800 W M-2 À EQUAÇÃO LQ - II.

800 W m <sup>-2</sup>					
Dados	A	B	C	R <sup>2</sup>	AIC
T20_10 <sup>3</sup>	2,30x10 <sup>-3</sup> ± 8,64x10 <sup>-6</sup>	-5,32x10 <sup>-7</sup> ± 2,74x10 <sup>-9</sup>	-0,0908 ± 0,00527	0,908	-43,5
T20_10 <sup>4</sup>	1,93x10 <sup>-3</sup> ± 7,42x10 <sup>-6</sup>	-4,20x10 <sup>-7</sup> ± 2,29x10 <sup>-9</sup>	-0,0730 ± 0,00432	0,929	-44,3
T20_10 <sup>5</sup>	3,76x10 <sup>-4</sup> ± 6,74x10 <sup>-6</sup>	6,75x10 <sup>-8</sup> ± 2,14x10 <sup>-9</sup>	0,0389 ± 0,00411	0,880	-12,4
T20_10 <sup>6</sup>	1,31x10 <sup>-4</sup> ± 5,21x10 <sup>-6</sup>	2,08x10 <sup>-7</sup> ± 1,65x10 <sup>-9</sup>	-0,0480 ± 0,00300	0,965	-26,2
T30_10 <sup>3</sup>	1,33x10 <sup>-3</sup> ± 1,07x10 <sup>-5</sup>	-2,34x10 <sup>-7</sup> ± 3,01x10 <sup>-9</sup>	-0,0995 ± 0,00841	0,738	-34,0
T30_10 <sup>4</sup>	8,26x10 <sup>-4</sup> ± 8,54x10 <sup>-6</sup>	-1,09x10 <sup>-7</sup> ± 2,55x10 <sup>-9</sup>	-0,111 ± 0,00609	0,680	-8,50
T30_10 <sup>5</sup>	6,14x10 <sup>-4</sup> ± 2,96x10 <sup>-6</sup>	-8,09x10 <sup>-8</sup> ± 8,96x10 <sup>-10</sup>	0,0066 ± 0,00204	0,882	-31,4
T30_10 <sup>6</sup>	2,27x10 <sup>-4</sup> ± 1,23x10 <sup>-5</sup>	5,45x10 <sup>-8</sup> ± 3,63x10 <sup>-9</sup>	-0,0690 ± 0,00855	0,705	-9,68
T40_10 <sup>3</sup>	8,51x10 <sup>-4</sup> ± 6,66x10 <sup>-6</sup>	-2,45x10 <sup>-7</sup> ± 1,92x10 <sup>-9</sup>	-0,201 ± 0,00489	0,392	-14,5
T40_10 <sup>4</sup>	2,79x10 <sup>-4</sup> ± 6,12x10 <sup>-6</sup>	-9,73x10 <sup>-8</sup> ± 1,83x10 <sup>-9</sup>	-0,110 ± 0,00413	0,310	-8,94
T40_10 <sup>5</sup>	2,48x10 <sup>-4</sup> ± 3,50x10 <sup>-6</sup>	-7,12x10 <sup>-8</sup> ± 1,03x10 <sup>-9</sup>	-0,0767 ± 0,00232	0,358	-24,6
T40_10 <sup>6</sup>	2,00x10 <sup>-4</sup> ± 6,02x10 <sup>-6</sup>	-4,33x10 <sup>-8</sup> ± 1,77x10 <sup>-9</sup>	0,0286 ± 0,00432	0,134	-7,50
T50_10 <sup>3</sup>	-1,52x10 <sup>-3</sup> ± 2,54x10 <sup>-5</sup>	1,01x10 <sup>-6</sup> ± 7,46x10 <sup>-9</sup>	-0,685 ± 0,0182	0,866	-18,1
T50_10 <sup>4</sup>	-2,74x10 <sup>-3</sup> ± 4,12x10 <sup>-5</sup>	1,60x10 <sup>-6</sup> ± 1,23x10 <sup>-8</sup>	-0,682 ± 0,0293	0,870	-19,2
T50_10 <sup>5</sup>	-2,55x10 <sup>-3</sup> ± 2,80x10 <sup>-5</sup>	1,35x10 <sup>-6</sup> ± 7,99x10 <sup>-9</sup>	-0,696 ± 0,0189	0,914	-12,3
T50_10 <sup>6</sup>	-3,66x10 <sup>-3</sup> ± 3,67x10 <sup>-5</sup>	1,86x10 <sup>-6</sup> ± 1,04x10 <sup>-8</sup>	-0,602 ± 0,0255	0,926	8,55
1200 W m <sup>-2</sup>					
	A	B	C	R <sup>2</sup>	AIC
T20_10 <sup>3</sup>	-3,77x10 <sup>-4</sup> ± 2,00x10 <sup>-5</sup>	3,29x10 <sup>-7</sup> ± 4,18x10 <sup>-9</sup>	-0,310 ± 0,0185	0,860	-16,6
T20_10 <sup>4</sup>	-1,51x10 <sup>-3</sup> ± 9,19x10 <sup>-6</sup>	6,58x10 <sup>-7</sup> ± 1,86x10 <sup>-9</sup>	-0,654 ± 0,0092	0,959	1,75
T20_10 <sup>5</sup>	-1,33x10 <sup>-3</sup> ± 7,50x10 <sup>-6</sup>	5,67x10 <sup>-7</sup> ± 1,61x10 <sup>-9</sup>	-0,685 ± 0,00692	0,959	-8,37
T20_10 <sup>6</sup>	-1,37x10 <sup>-3</sup> ± 5,75x10 <sup>-6</sup>	6,32x10 <sup>-7</sup> ± 1,11x10 <sup>-9</sup>	-0,589 ± 0,00525	0,939	-6,89



T30_10 <sup>3</sup>	$-1,37 \times 10^{-3} \pm 1,08 \times 10^{-5}$	$5,14 \times 10^{-7} \pm 2,18 \times 10^{-9}$	$-0,823 \pm 0,0111$	0,894	-33,4
T30_10 <sup>4</sup>	$-1,53 \times 10^{-3} \pm 1,16 \times 10^{-5}$	$6,61 \times 10^{-7} \pm 2,32 \times 10^{-9}$	$-0,767 \pm 0,0105$	0,961	-23,4
T30_10 <sup>5</sup>	$-1,78 \times 10^{-3} \pm 8,85 \times 10^{-6}$	$8,08 \times 10^{-7} \pm 1,77 \times 10^{-9}$	$-0,798 \pm 0,00865$	0,978	-31,1
T30_10 <sup>6</sup>	$-1,65 \times 10^{-3} \pm 1,17 \times 10^{-5}$	$8,84 \times 10^{-7} \pm 2,57 \times 10^{-9}$	$-0,612 \pm 0,0106$	0,973	-36,8
T40_10 <sup>3</sup>	$-6,88 \times 10^{-4} \pm 8,71 \times 10^{-6}$	$4,10 \times 10^{-7} \pm 1,76 \times 10^{-9}$	$-0,501 \pm 0,00824$	0,960	-25,6
T40_10 <sup>4</sup>	$-1,81 \times 10^{-3} \pm 2,06 \times 10^{-5}$	$6,98 \times 10^{-7} \pm 4,08 \times 10^{-9}$	$-0,802 \pm 0,0205$	0,890	-32,2
T40_10 <sup>5</sup>	$-2,40 \times 10^{-3} \pm 1,64 \times 10^{-5}$	$9,04 \times 10^{-7} \pm 3,31 \times 10^{-9}$	$-0,981 \pm 0,0167$	0,934	-27,8
T40_10 <sup>6</sup>	$-1,14 \times 10^{-3} \pm 1,12 \times 10^{-5}$	$7,52 \times 10^{-7} \pm 2,17 \times 10^{-9}$	$-0,626 \pm 0,0105$	0,897	-11,1
T50_10 <sup>3</sup>	$3,93 \times 10^{-3} \pm 2,69 \times 10^{-5}$	$-4,92 \times 10^{-7} \pm 5,62 \times 10^{-9}$	$0,849 \pm 0,0226$	0,882	-68,5
T50_10 <sup>4</sup>	$-8,75 \times 10^{-4} \pm 8,84 \times 10^{-6}$	$5,52 \times 10^{-7} \pm 1,72 \times 10^{-9}$	$-0,554 \pm 0,00938$	0,974	-15,3
T50_10 <sup>5</sup>	$-1,14 \times 10^{-4} \pm 2,43 \times 10^{-5}$	$7,54 \times 10^{-7} \pm 6,39 \times 10^{-9}$	$-0,972 \pm 0,0177$	0,895	-50,8
T50_10 <sup>6</sup>	$-2,94 \times 10^{-4} \pm 6,09 \times 10^{-6}$	$6,71 \times 10^{-7} \pm 1,22 \times 10^{-9}$	$0,00693 \pm 0,00555$	0,990	-28,0

Após os ajustes, os parâmetros  $\alpha$  e  $V$  apresentados na Tabela II.6 foram calculados utilizando as equações II. 13 e 14.

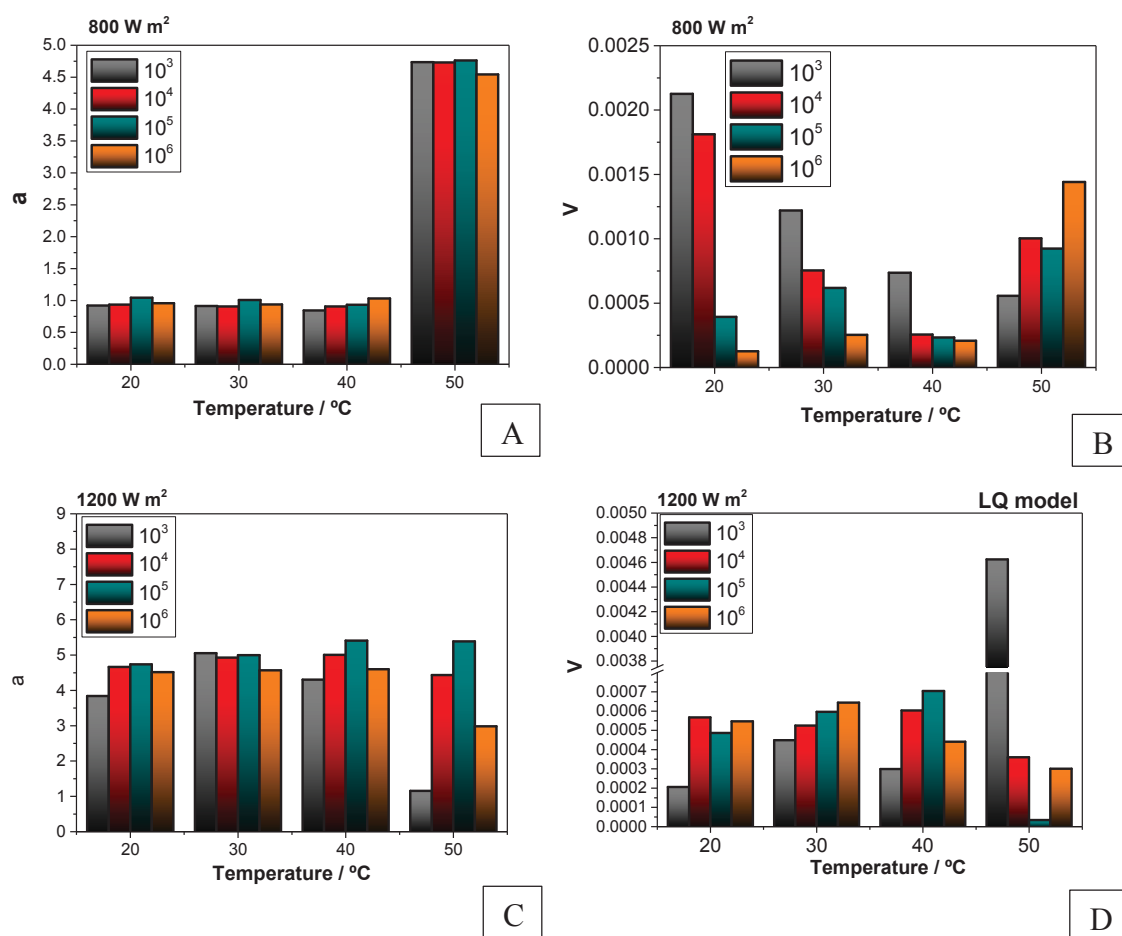
**TABELA II. 5** VALORES OBTIDOS PARA OS PARÂMETROS ALFA E V

	800 W m <sup>-2</sup>		1200 W m <sup>-2</sup>	
	$\alpha$	V	$\alpha$	V
T20_10 <sup>3</sup>	0,920	0,00213	3,84	0,000205
T20_10 <sup>4</sup>	0,934	0,00181	4,66	0,000567
T20_10 <sup>5</sup>	1,04	0,000392	4,74	0,000486
T20_10 <sup>6</sup>	0,955	0,000125	4,51	0,000547
T30_10 <sup>3</sup>	0,913	0,00122	5,05	0,000449
T30_10 <sup>4</sup>	0,904	0,000754	4,93	0,000524
T30_10 <sup>5</sup>	1,01	0,000618	5,00	0,000596
T30_10 <sup>6</sup>	0,937	0,000213	4,57	0,000644

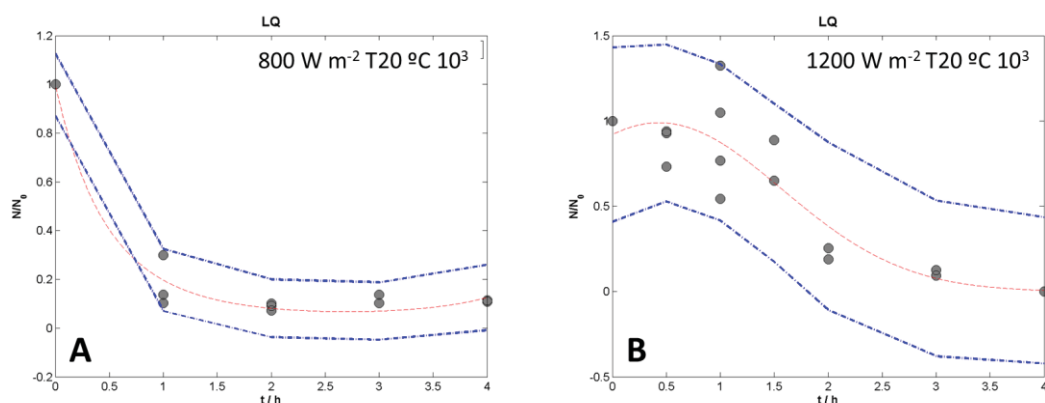
T40_10 <sup>3</sup>	0,843	0,000735	4,30	0,000298
T40_10 <sup>4</sup>	0,905	0,000255	5,00	0,000602
T40_10 <sup>5</sup>	0,931	0,000232	5,41	0,000704
T40_10 <sup>6</sup>	1,03	0,000206	4,60	0,000440
T50_10 <sup>3</sup>	4,74	0,000556	1,15	0,00462
T50_10 <sup>4</sup>	4,73	0,00100	4,43	0,000360
T50_10 <sup>5</sup>	4,76	0,000923	5,39	3,37x10 <sup>-5</sup>
T50_10 <sup>6</sup>	4,54	0,00144	2,98	0,000300

Considerando os parâmetros encontrados usando este modelo e os gráficos de barras apresentados na Figura II.9, percebe-se que em 800 W m<sup>-2</sup> um hit provoca uma ou mais inativações para todas as temperaturas estudadas, com exceção da 50 °C. Segundo Zhao e colaboradores, um valor para o parâmetro alfa igual a um (1) representa que um hit provoca uma inativação. Valores inferiores a um representam que o hit provocou mais de uma inativação, provavelmente decorrente da formação de espécies reativas de oxigênio, capazes de propagar a inativação dos alvos de maneira indireta (ZHAO *et al.*, 2015). Em 50 °C (Figura II.9 A) ocorre uma aparente redução da eficiência de um hit de radiação, provavelmente provocado por efeito térmico. Em 1200 W m<sup>-2</sup> (Figura II.9 C), o parâmetro alfa foi superior a um em todas as temperaturas, indicando que, neste caso, mais de um hit são necessários para provocar a inativação do alvo. Ao se visualizar os ajustes mostrados na Figura II. 10 (disponíveis integralmente no anexo V), percebe-se que para a irradiância de 1200 W m<sup>-2</sup>, o modelo LQ encontrou um período de indução ou de crescimento de bactérias no início da exposição à radiação, que não foi encontrado nos dados a 800 W m<sup>-2</sup>. Isto justifica os valores para os parâmetros alfa obtidos para esta irradiância. Segundo Zhao e colaboradores, um valor de alfa superior a um indica que mecanismos de reparação podem estar ativos no sistema estudado.

**FIGURA II. 9** GRÁFICOS DE BARRAS DOS PARÂMETROS OBTIDOS PARA O CONJUNTO DE DADOS 1 COM O MODELO LQ



**FIGURA II. 10** COMPARAÇÃO ENTRE AJUSTES FEITOS COM O MODELO LQ NAS DUAS DIFERENTES IRRADIÂNCIAS ESTUDADAS PARA O CONJUNTO DE DADOS 1

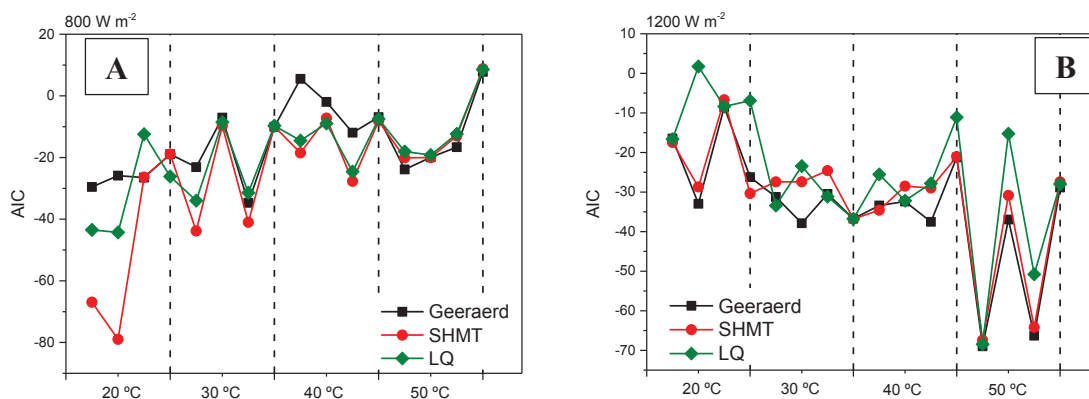


Em teoria, o volume do alvo deve ser igual para o mesmo tipo de célula quando esta é submetida a um mesmo tipo de radiação. O fato de terem sido aplicadas duas intensidades diferentes de radiação pode portanto comprometer a análise do parâmetro  $V$ , já que os valores obtidos para este parâmetro nos dados em  $1200 \text{ W m}^{-2}$  foram em geral inferiores aos obtidos em  $800 \text{ W m}^{-2}$ .

A Figura II. 11 traz a comparação dos valores de AIC obtidos para o conjunto de

dados 1. Pode-se inferir que os modelos empregados são estatisticamente equivalentes, pois não é possível observar um menor valor para o AIC ao longo do conjunto de dados estudado.

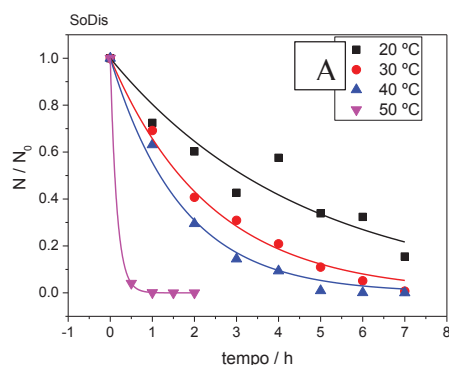
**FIGURA II. 11** COMPARAÇÃO DOS VALORES DE AIC OBTIDOS PARA OS TRÊS MODELOS ESTUDADOS NO CONJUNTO DE DADOS 1

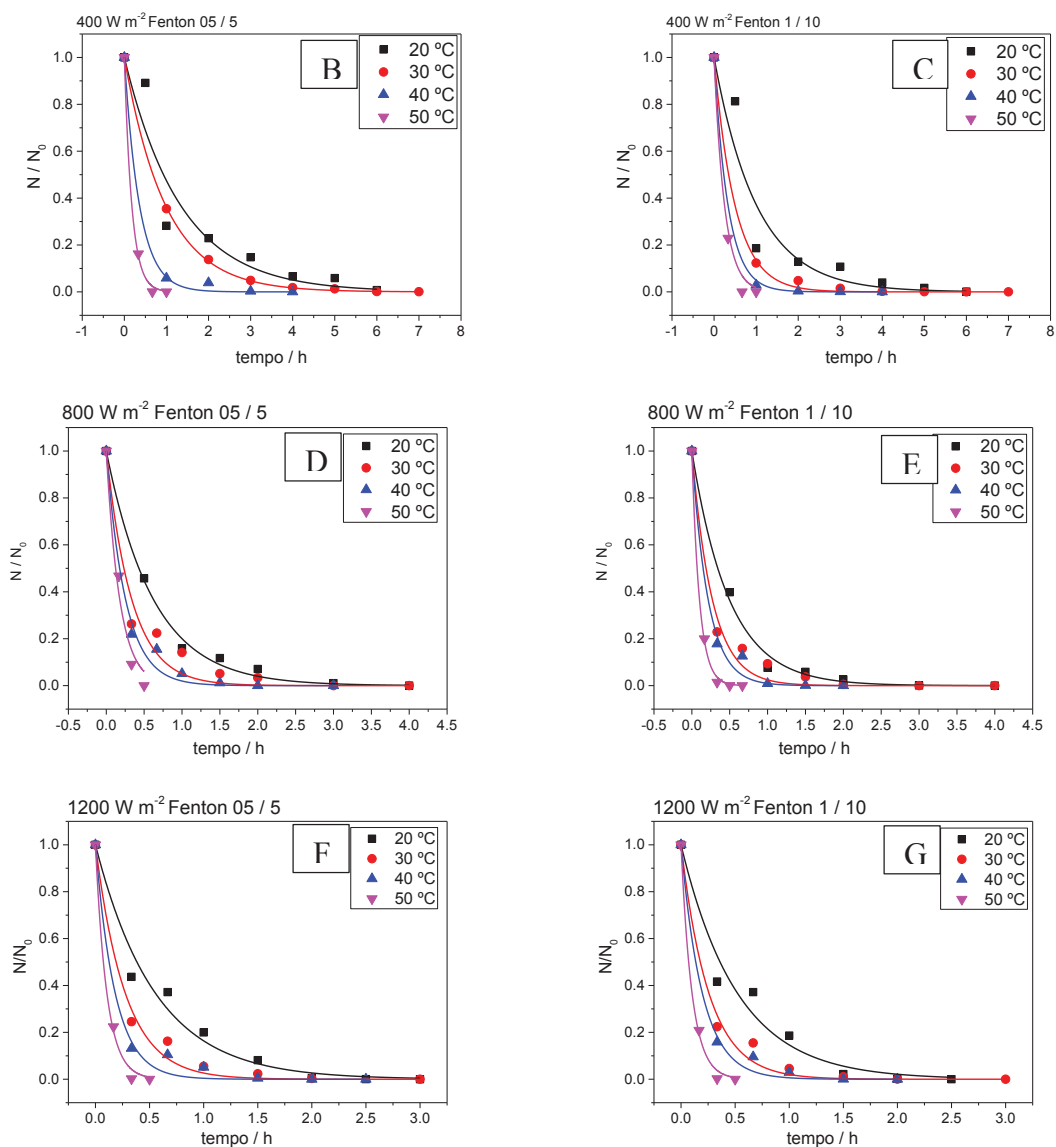


## 5.2 Conjunto de dados 2: SoDis e foto-Fenton em água de lago

Os dados adquiridos da desinfecção solar em água do lago apresentam um perfil diferente se comparado aos dados em água residual sintética. Mesmo na menor irradiância, de 400 W m<sup>-2</sup>, a inativação é inicialmente mais rápida, e a tendência de crescimento é menor, mesmo na temperatura de 40 °C. Isto indica que a água do lago representa um meio não ideal para reprodução destes organismos. Desta forma, os dados podem ser ajustados com um decaimento exponencial representado pela equação de pseudo-primeira ordem,  $C_t = C_0 e^{-kt}$ , onde  $C_t$  e  $C_0$  representam a contagem de colônias em qualquer tempo estudado e no início da reação, respectivamente, também descrita como concentração de organismos viáveis; e  $k$  representa a constante de velocidade da inativação (Figura II.12). Esta equação é muito empregada para o ajuste do perfil de inativação de bactérias (RUALES-LONFAT *et al.*, 2016; XIONG *et al.*, 1999).

**FIGURA II. 12** PERFIL DE INATIVAÇÃO DE E.COLI EM ÁGUA DO LAGO POR (A) SODIS E FOTO-FENTON NA RAZÃO Fe II: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (B)(D)(F) 0,5:5 PPM E (C)(E)(G) 1:10 PPM AJUSTADOS A EQUAÇÃO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM EM DIFERENTES IRRADIÂNCIAS





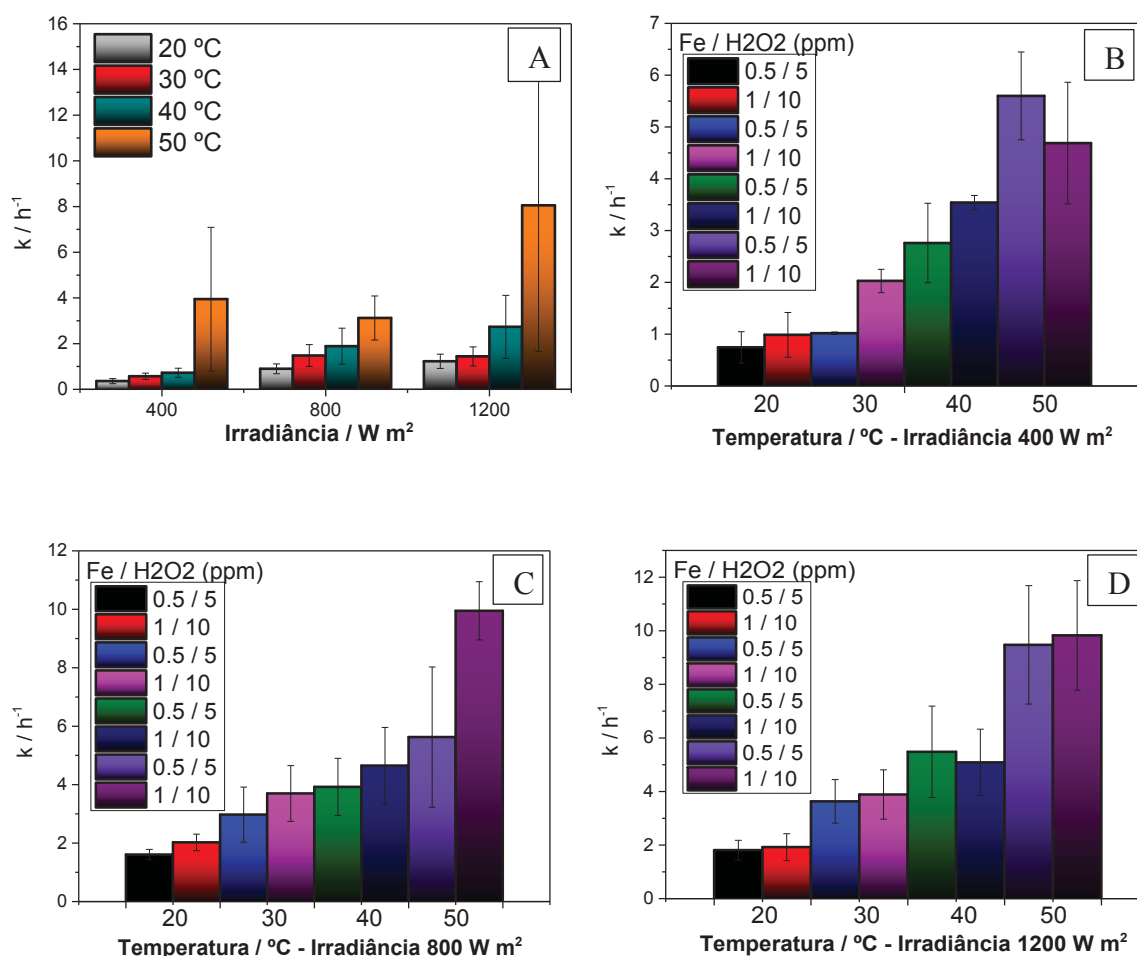
Construindo o gráfico de barras apresentado na Figura II. 13 é possível visualizar como a constante de velocidade variou com o aumento da temperatura nos diferentes dados. É possível verificar que a desinfecção solar e o foto-Fenton apresentam maiores constantes de velocidade com o aumento da temperatura e da irradiância.

Para avaliar a relação entre as constantes de velocidade e a temperatura, um gráfico de Arrhenius foi construído (Figura II.14). A equação linearizada de Arrhenius utilizada para plotar os dados e obter os parâmetros da Tabela II.6 é apresentada a seguir:

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \ln A$$

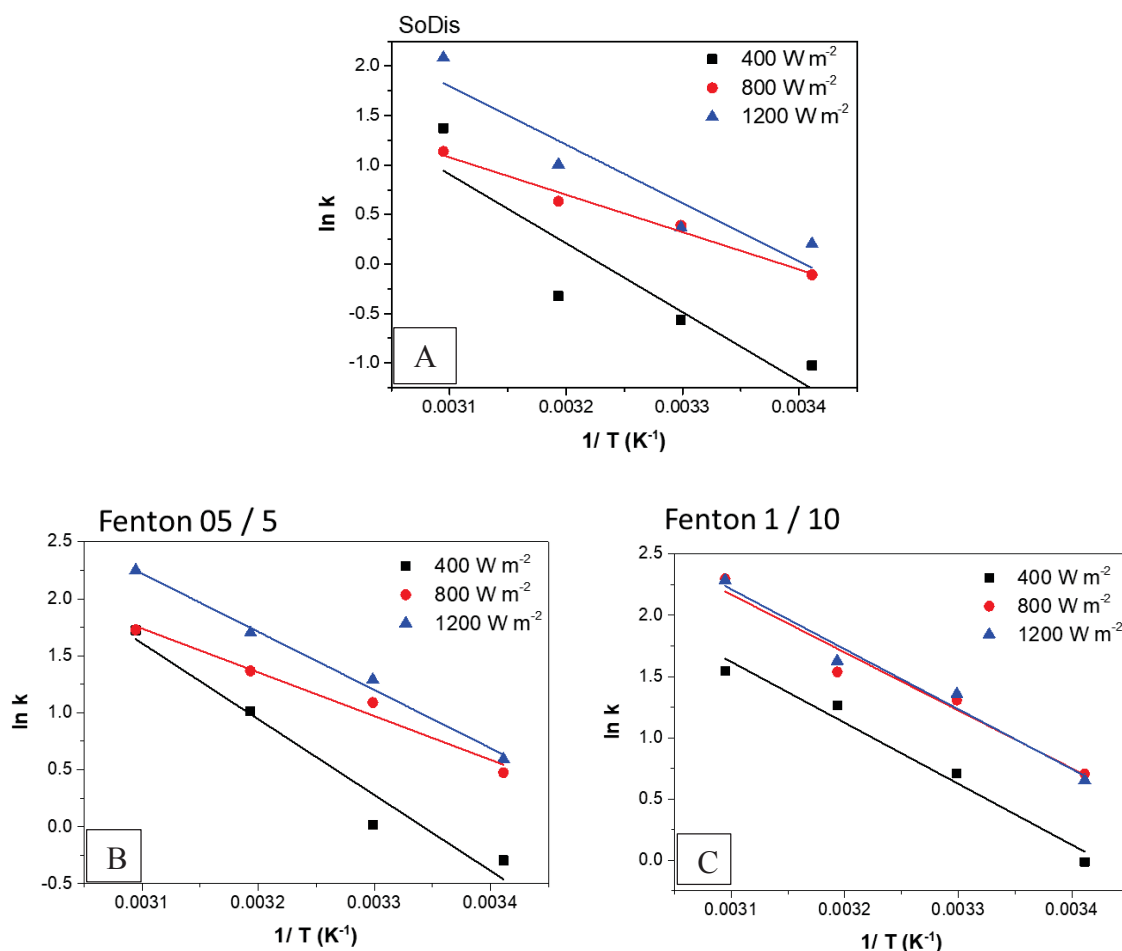
Nesta equação,  $k$  representa a constante de velocidade;  $T$  a temperatura absoluta, em Kelvin;  $A$  o fator pré-exponencial ou a frequência de colisões na orientação correta segundo a teoria de colisões;  $E_a$  a energia de ativação e  $R$  a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) (HOUSE, 2007).

**FIGURA II. 13** CONSTANTES DE VELOCIDADE OBTIDAS DO AJUSTE DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM PARA (A) SODIS E FOTO-FENTON NA IRRADIÂNCIA (B) 400 (C) 800 E (D) 1200 W m<sup>-2</sup>



Conforme discutido anteriormente, a desinfecção solar é um processo complexo e não se pode assumir a independência do mecanismo de inativação e da temperatura. Porém, os dados de desinfecção solar em água de lago apresentaram um comportamento distinto do observado para a água residual, devido a menor tendência de crescimento das bactérias. Logo, os dados de SoDis foram também apresentados em um gráfico de Arrhenius, e apresentaram linearidade considerável, conforme observado por outros autores durante a investigação da inativação de bactérias por processos avançados de oxidação (EL ZAKHEM *et al.*, 2007; ORTEGA-GÓMEZ *et al.*, 2012). Foi observado um aumento na linearidade dos dados após a adição dos reagentes de Fenton, indicando que o mecanismo de inativação não sofre alterações com o aumento da temperatura.

**FIGURA II. 14** GRÁFICOS DE ARRHENIUS PARA OS DADOS DE (A) SODIS (B) E (C) FOTO-FENTON EM DIFERENTES IRRADIÂNCIAS



Considerando apenas os dados na presença dos reagentes de Fenton, é possível observar um aumento da adequação a um modelo linear (vista como o coeficiente de regressão  $R^2$  na Tabela II.6), e também uma modificação nos valores de energia de ativação e da constante A quando a proporção Fe:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é alterada de 0,5:5 para 1:10 ppm. Estes valores tornam-se muito semelhantes para as diferentes irradiancias na reação de Fenton com a proporção de 1:10. Isto pode indicar uma independência do mecanismo com a temperatura, e também da energia de ativação com a irradiancia. Estas modificações no perfil entre as constantes de velocidade e temperatura indicam um limite no qual é provável que a ação do processo Fenton sobreponha o mecanismo de desinfecção solar. Pode-se inferir que em baixas concentrações de reagentes, como na proporção Fe:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 0,5:5, a inativação ocorre tanto pelo Fenton externo à célula quanto pelo interno. Entretanto, a partir de uma certa concentração de reagentes, o danos externos à célula, provocados pela geração de espécies oxidantes pelo processo Fenton, podem prevalecer durante a inativação.



**TABELA II. 6** VALORES DE ENERGIA DE ATIVAÇÃO E CONSTANTE DE ARRHENIUS OBTIDOS PARA A INATIVAÇÃO DE E.COLI POR DESINFECÇÃO SOLAR E POR FOTO-FENTON EM DIFERENTES IRRADIÂNCIAS

Sistema		$E_a \text{ kJ mol}^{-1}$	A	$R^2$
SoDis	400 W m <sup>-2</sup>	57,8	22,4	0,734
	800 W m <sup>-2</sup>	31,4	12,8	0,974
	1200 W m <sup>-2</sup>	49,0	20,0	0,828
Fenton 0,5 / 5	400 W m <sup>-2</sup>	55,3	22,2	0,937
	800 W m <sup>-2</sup>	31,9	13,6	0,966
	1200 W m <sup>-2</sup>	42,4	18,0	0,989
Fenton 1 / 10	400 W m <sup>-2</sup>	41,4	17,6	0,963
	800 W m <sup>-2</sup>	39,3	16,8	0,939
	1200 W m <sup>-2</sup>	40,7	17,4	0,963

## II 6. CONCLUSÃO

Quatro diferentes modelos foram estudados utilizando dados de desinfecção solar e de foto-Fenton para inativação da bactéria E.coli em dois meios distintos, água residual sintética e água de lago. Os modelos de Geeraerd, único hit e múltiplos alvos (SHMT) e quadrático linear (LQ) foram adequados para o ajuste das inativações por desinfecção solar em água residual, apresentaram um período inicial de crescimento ou de indução. Os dados de desinfecção solar e de foto-Fenton em água de lago tiveram um perfil diferenciado, uma vez que a proliferação das bactérias neste meio é desfavorecida se comparada com a água residual nas condições empregadas. Por este motivo, a equação de pseudo-primeira ordem foi utilizada para o ajuste destes dados, permitindo comparar a inativação solar com a reação de Fenton em duas proporções distintas de Fe e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Em geral, os dados de desinfecção solar em água residual na irradiância de 1200 W m<sup>-2</sup> apresentaram maiores períodos de indução inicial, visto como o parâmetro SL no modelo de Geeraerd e o parâmetro alfa no modelo LQ. Estes dados também apresentaram maiores constantes de velocidade, obtidas como o parâmetro k no modelo de Geeraerd, e C de sensibilidade à incidência de radiação no modelo SHMT. Logo, é possível que mecanismos de reparação contra os danos incididos da radiação estejam ativos nas condições estudadas. Porém, uma vez iniciada, a inativação ocorre mais rapidamente nas maiores irradiâncias.

Para os dados de desinfecção solar e foto-Fenton feitos em água de lago, foi possível observar um aumento na constante de velocidade de pseudo-primeira ordem com o aumento

da irradiância e da temperatura. Nestes dados, ao se plotar as constantes de velocidade em função da temperatura, foi possível verificar o comportamento Arrhenius, que indica que o mecanismo de inativação não se altera na faixa de temperatura estudada (20-40 °C). Além disto, foi possível verificar uma maior adequação ao comportamento de Arrhenius quando os reagentes de Fenton foram adicionados ao sistema, o que indica que a presença destes reagentes pode promover a inativação via formação de espécies oxidantes externamente à célula bacteriana.

## CONCLUSÃO GERAL

Com os resultados deste trabalho, foi possível avaliar os mecanismos dos sistemas Fenton em diversas aplicações. Foi observado que muitos modelos são aplicáveis a esses sistemas. No caso da degradação de compostos orgânicos, o mecanismo é fortemente dependente do catalisador inicialmente aplicado, sendo que a reação segue uma cinética de pseudo-primeira ordem apenas quando a decomposição inicial do peróxido de hidrogênio é rápida. Neste trabalho, esta condição foi observada quando a reação era iniciada na presença de  $\text{Fe}^{2+}$ . Para a catálise iniciada por  $\text{Fe}^{3+}$ , um perfil sigmoidal foi observado, sendo ajustado com equações fundamentadas em processos autocatalíticos.

No caso da inativação de micro-organismos, o modelo utilizado depende da condição do meio no qual a reação é iniciada. Se o meio for propício para o crescimento inicial das células, modelos que consideram um período inicial de crescimento ou de indução devem ser aplicados, como é o caso dos modelos de Geeraerd e os modelos fundamentados na teoria de alvos (Quadrático Linear e Único hit e alvos múltiplos). O modelo convencional de pseudo-primeira ordem só pode ser aplicado no caso de perfis exponenciais, que indicam que o meio não é favorável para o crescimento dos micro-organismos.

A degradação de fenol e compostos aromáticos é influenciada por espécies capazes de complexar os íons de ferro, e de reagir com o radical hidroxila, como iodo, terc-butanol e azida. O estudo da degradação simultânea de múltiplos substratos feito com benzeno, tolueno, nitrobenzeno e fenol, indicou que efeitos indutivos preponderaram na degradação. A presença de espécies redutoras e radiação afeta o mecanismo das reações de Fenton heterogêneo, conforme observado nos ensaios com óxidos de ferro. Estas espécies promovem a geração de radicais em meio homogêneo.

Este trabalho indicou que em determinadas situações o radical hidroxila tem preferência por reagir com determinadas espécies, o que contradiz a literatura que afirma que esta espécie reage de maneira não seletiva. O chamado sequestro de radicais hidroxila que ocorreu na presença de espécies como o terc-butanol e iodeto prova que o radical reagiu com estas espécies ao invés de reagir com o fenol.

Levando em consideração os resultados apresentados, este trabalho permitiu delinear condições nas quais modelos diferentes do convencional, de pseudo-primeira ordem, podem ser aplicado nos sistemas Fenton. Com o uso de modelos adequados é possível investigar corretamente o efeito de variáveis operacionais e a presença de interferentes nos sistemas.

## REFERÊNCIAS

- AGUIAR, A. *et al.* Mecanismo e aplicações da reação de fenton assistida por compostos fenólicos redutores de ferro. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 623–628, jun. 2007.
- ANDREOZZI, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 51–59, 1999.
- ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução da Diretoria Colegiada - RDC Nº 166, 24/07/2017**. Guia para validação de métodos analíticos - Julho, 2017.
- ARAÚJO, F. V. F. *et al.* Heterogeneous Fenton process using the mineral hematite for the discolouration of a reactive dye solution. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 4, p. 605–616, 2011.
- AUGUSTO, O.; MIYAMOTO, S. Oxygen Radicals and Related Species. In: PANTOPOULOS, K.; SCHIPPER, H. M. (Eds.). **Principles of Free Radical Biomedicine**. [s.l.] Nova Science Publishers, Inc., 2011. v. 1p. 1–23.
- BAČIĆ, G. *et al.* Spin-trapping of oxygen free radicals in chemical and biological systems: New traps, radicals and possibilities. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 69, n. 5, p. 1354–1366, 2008.
- BARB, W. G. *et al.* Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part II.— The ferric ion reaction. **Transactions of the Faraday Society**, v. 47, p. 591–616, 1951.
- BARBUSINSKI, K. Fenton reaction - Controversy concerning the chemistry. **Ecological chemistry and engineering S**, v. 16, n. 3, p. 347–358, 2009.
- BASTOS-CENEVIVA, M. P. Relações lineares de energia livre e atividade farmacológica. Parte I - Equação de Hammett. **Química Nova**, 1984.
- BAUTISTA, P. *et al.* An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 83, n. 10, p. 1323–1338, out. 2008.
- BAYAT, M.; SOHRABI, M.; JAVID, S. Journal of Industrial and Engineering Chemistry Degradation of phenol by heterogeneous Fenton reaction using Fe / clinoptilolite. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, n. 3, p. 957–962, 2012.
- BENTEA, L.; WATZKY, M. A.; FINKE, R. G. Sigmoidal Nucleation and Growth Curves Across Nature Fit by the Finke-Watzky Model of Slow Continuous Nucleation and Autocatalytic Growth: Explicit Formulas for the Lag and Growth Times Plus Other Key Insights. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 9, p. 5302–5312, 2017.
- BEVILACQUA, A. *et al.* A focus on the death kinetics in predictive microbiology: benefits and limits of the most important models and some tools dealing with their application in foods. **Foods**, v. 4, n. 4, p. 565–580, 2015.
- BONINI, M. G. *et al.* Production of the Carbonate Radical Anion during Xanthine Oxidase Turnover in the Presence of Bicarbonate. **The Journal of Biological Chemistry**, v. 279, n. 50, p. 51836–51843, 2004.
- BOUGHELOUM, C.; MESSALHI, A. Photocatalytic Degradation of Benzene Derivatives on TiO<sub>2</sub> Catalyst. **Physics Procedia**, v. 2, n. 3, p. 1055–1058, 2009.
- BOYLE, M. *et al.* Bactericidal effect of solar water disinfection under real sunlight conditions. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 74, n. 10, p. 2997–3001, 2008.

BRAY, W. C.; GORIN, M. H. Ferryl ion, a compound of tetravalent iron. **Journal of the American Chem. Soc.**, v. 54, n. 5, p. 2124–2125, 1932.

BRUSTOLON, M. P.; GIAMELLO, E. **Electron paramagnetic Resonance: A Practitioner's Toolkit**. Hoboken, New Jersey: Wiley, 2009.

CANONICA, S.; TRATNYEK, P. G. Quantitative structure–activity relationships for oxidation reactions of organic chemicals in water. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 22, n. 8, p. 1743, 22 fev. 2003.

CASTRO-ALFÉREZ, M. *et al.* Mechanistic modeling of UV and mild-heat synergistic effect on solar water disinfection. **Chemical Engineering Journal**, 2017a.

CASTRO-ALFÉREZ, M. *et al.* Mechanistic model of the Escherichia coli inactivation by solar disinfection based on the photo-generation of internal ROS and the photo-inactivation of enzymes: CAT and SOD. **Chemical Engineering Journal**, v. 318, p. 214–223, 2017b.

CHEN, R.; PIGNATELLO, J. J. Role of quinone intermediates as electron shuttles in fenton and photoassisted fenton oxidations of aromatic compounds. **Environmental Science and Technology**, v. 31, n. 8, p. 2399–2406, 1997.

CHEN, Z. *et al.* Prediction of reaction rate constants of hydroxyl radical with organic compounds. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 59, n. 1, p. 2252–2259, 2014.

CHRASTIL, J. Improved colorimetric determination of amylose in starches or flours. **Carbohydrate Research**, v. 159, p. 154–158, 1987.

COLLIS, J. *et al.* A hierarchical Bayesian approach to calibrating the linear-quadratic model from clonogenic survival assay data. **Radiotherapy and Oncology**, v. 124, n. 3, p. 541–546, 2017.

DEAN, R. B.; DIXON, W. J. Simplified Statistics for Small Numbers of Observations. **Analytical Chemistry**, v. 23, n. 4, p. 636–638, 1951.

E SILVA, B. C.; NOGUEIRA, R. F. P. Contribution of Irradiation and Dihydroxybenzenes on Iron(III) Reduction in Fenton Process. **J. Brazilian Chemical Society**, v. 27, n. 7, p. 1195–1201, 2016.

EL ZAKHEM, H. *et al.* Influence of temperature and surfactant on Escherichia coli inactivation in aqueous suspensions treated by moderate pulsed electric fields. **International Journal of Food Microbiology**, v. 120, n. 3, p. 259–265, 2007.

ESPLUGAS, S. *et al.* ref 4: Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. **Water Research**, v. 36, n. 4, p. 1034–1042, 2002.

FENTON, H. J. H. LXXIII.—Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **Journal of the Chemical Society, Transactions**, v. 65, p. 899–910, 1894.

FONTECHA-CÁMARA, M. A. *et al.* Mixed iron oxides as Fenton catalysts for gallic acid removal from aqueous solutions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 196, p. 207–215, 2016.

FONTMORIN, J. M. *et al.* Stability of 5, 5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide as a spin-trap for quantification of hydroxyl radicals in processes based on Fenton reaction. **Water Research**, v. 99, n. August, p. 24–32, 2016.

FOUILLAC, C.; CRIAUD, A. Carbonate and bicarbonate trace metal complexes: Critical reevaluation of stability constants. **Geochemical Journal**, v. 18, n. 6, p. 297–303, 1984.

FU, X. *et al.* Benzene depletion by Fe<sup>2+</sup>-catalyzed sodium percarbonate in aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 267, p. 25–33, 2015.

GEERAERD, A. H.; HERREMANS, C. H.; VAN IMPE, J. F. Structural model requirements to describe microbial inactivation during a mild heat treatment. **International Journal of Food Microbiology**, v. 59, n. 3, p. 185–209, 2000.

GIANNAKIS, S. *et al.* Impact of different light intermittence regimes on bacteria during simulated solar treatment of secondary effluent: Implications of the inserted dark periods. **Solar Energy**, v. 98, p. 572–581, 2013.

GIANNAKIS, S. *et al.* The antagonistic and synergistic effects of temperature during solar disinfection of synthetic secondary effluent. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 280, p. 14–26, 2014a.

GIANNAKIS, S. *et al.* Elucidating bacterial regrowth: Effect of disinfection conditions in dark storage of solar treated secondary effluent. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 290, n. 1, p. 43–53, 2014b.

GIANNAKIS, S. *et al.* Solar disinfection is an augmentable, in situ-generated photo-Fenton reaction — Part 2: A review of the applications for drinking water and wastewater disinfection. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 198, p. 431–446, 2016.

GIANNAKIS, S. *et al.* Effect of Fe(II)/Fe(III) species, pH, irradiance and bacterial presence on viral inactivation in wastewater by the photo-Fenton process: Kinetic modeling and mechanistic interpretation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 204, p. 156–166, 2017a.

GIANNAKIS, S. *et al.* Iron oxide-mediated semiconductor photocatalysis vs. heterogeneous photo-Fenton treatment of viruses in wastewater. Impact of the oxide particle size. **Journal of Hazardous Materials**, v. 339, p. 223–231, 2017b.

GIANNAKIS, S. Analogies and differences among bacterial and viral disinfection by the photo-Fenton process at neutral pH: a mini review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 28, p. 27676–27692, 2018.

GIANNAKIS, S. *et al.* Solar photo-Fenton disinfection of 11 antibiotic-resistant bacteria (ARB) and elimination of representative AR genes. Evidence that antibiotic resistance does not imply resistance to oxidative treatment. **Water Research**, v. 143, p. 334–345, 2018.

GLIGOROVSKI, S. *et al.* Environmental Implications of Hydroxyl Radicals ( $\cdot\text{OH}$ ). **Chemical Reviews**, v. 115, n. 24, p. 13051–13092, 2015.

GONCALVES, M. E. P. *et al.* Validation Of Simultaneous Determination Of Bromides And Bromates By Ion Chromatography In Drinking Water. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 503–507, 2004.

GONZALEZ-OLMOS, R. *et al.* Indications of the reactive species in a heterogeneous Fenton-like reaction using Fe-containing zeolites. **Applied Catalysis A: General**, v. 398, n. 1–2, p. 44–53, 2011.

GRAF, E. *et al.* Iron-catalyzed hydroxyl radical formation. **The Journal of Biological Chemistry**, v. 259, n. 6, p. 3620–3624, 1984.

GUO, Q.; QIAN, S. Y.; MASON, R. P. Separation and identification of DMPO adducts of oxygen-centered radicals formed from organic hydroperoxides by HPLC-ESR, ESI-MS and MS/MS. **Journal of the American Society for Mass Spectrometry**, v. 14, n. 8, p. 862–871, 2003.



HABER, F.; WEISS, J. The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts. **Proceedings of the Royal Society A**, v. 147, n. 861, p. 332–351, 1934.

HAN, J.; MORAGA, C. **The influence of the sigmoid function parameters on the speed of backpropagation learning**. Mira J., Sandoval F. (eds) From Natural to Artificial Neural Computation. IWANN 1995. Lecture Notes in Computer Science. Anais...1995

HANSCH, C.; LEO, A.; TAFT, R. W. A Survey of Hammett Substituent Constants and Resonance and Field Parameters. **Chemical Reviews**, v. 91, n. 2, p. 165–195, 1991.

HARM, W. Biological effects of ultraviolet radiation. Chapter 4 Inactivation of cells and viruses. In: **Cambridge University Press**. [s.l: s.n.]. p. 209; 41–57.

HAYYAN, M.; HASHIM, M. A.; ALNASHEF, I. M. Superoxide Ion: Generation and Chemical Implications. **Chemical Reviews**, v.116, n. 5, p. 3029-3085, 2016.

HOHENWARTER, M.; FUCHS, K. **Combination of dynamic geometry, algebra and calculus in the software system GeoGebra**[http://www.geogebra.org/publications/pecs\\_2004.pdf](http://www.geogebra.org/publications/pecs_2004.pdf), 2004. Disponível em: <[http://www.geogebra.org/publications/pecs\\_2004.pdf](http://www.geogebra.org/publications/pecs_2004.pdf)>

HOUSE, J. E. **Principles of chemical kinetics**. 2nd. ed. [s.l.] Elsevier, 2007.

HUANG, D. *et al.* Combination of Fenton processes and biotreatment for wastewater treatment and soil remediation. **Science of the Total Environment**, v. 574, p. 1599–1610, 2017.

ILLÉS, E. *et al.* Carbonate-radical-anions, and not hydroxyl radicals, are the products of the Fenton reaction in neutral solutions containing bicarbonate. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 131, n. November 2018, p. 1–6, 2019.

JIA, L. *et al.* QSAR models for oxidative degradation of organic pollutants in the Fenton process. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 46, p. 140–147, 2015.

KIM, D. *et al.* Homogeneous photocatalytic Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> redox cycle for simultaneous Cr(VI) reduction and organic pollutant oxidation: Roles of hydroxyl radical and degradation intermediates. **Journal of Hazardous Materials**, v. 372, n. 15, p. 121-128, 2019.

KISHIMOTO, N.; NAKAMURA, E. Bromate formation characteristics of UV irradiation, hydrogen peroxide addition, ozonation, and their combination processes. **International Journal of Photoenergy**, 10 p., 2012.

KIWI, J.; LOPEZ, A.; NADTOCHENKO, V. Mechanism and kinetics of the OH-radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl<sup>-</sup>). **Environmental Science and Technology**, v. 34, n. 11, p. 2162–2168, 2000.

KLAMERTH, N. *et al.* Modified photo-Fenton for degradation of emerging contaminants in municipal wastewater effluents. **Catalysis Today**, v. 161, n. 1, p. 241–246, 2011.

KOHANTORABI, M. *et al.* A systematic investigation on the bactericidal transient species generated by photo-sensitization of natural organic matter (NOM) during solar and photo-Fenton disinfection of surface waters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 244, n. December 2018, p. 983–995, 2019.

KORNWEITZ, H.; BURG, A.; MEYERSTEIN, D. Plausible Mechanisms of the Fenton-Like Reactions, M = Fe(II) and Co(II), in the Presence of RCO<sub>2</sub> – Substrates: Are OH • Radicals Formed in the Process? **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 119, n. 18, p. 4200–4206, 2015.



KREMER, M. L.; STEIN, G. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by ferric perchlorate. **Transactions of the Faraday Society**, v. 55, p. 959–973, 1959.

KRIVEC, M. *et al.* The nature of chlorine-inhibition of photocatalytic degradation of dichloroacetic acid in a TiO<sub>2</sub>-based microreactor. **Physical chemistry chemical physics : PCCP**, v. 16, n. 28, p. 14867–73, 2014.

KRUMOVA, K.; COSA, G. Chapter 1: Overview of Reactive Oxygen Species. In: **Singlet Oxygen: Applications in Biosciences and Nanosciences**. [s.l: s.n.]. p. 5–18.

KWAN, W. P.; VOELKER, B. M. Decomposition of hydrogen peroxide and organic compounds in the presence of dissolved iron and ferrihydrite. **Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 7, p. 1467–1476, 2002.

LEE, H. *et al.* PH-Dependent reactivity of oxidants formed by iron and copper-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. **Chemosphere**, v. 92, n. 6, p. 652–658, 2013.

LIN, Z.; ZHAO, L.; DONG, Y. Quantitative characterization of hydroxyl radical generation in a goethite-catalyzed Fenton-like reaction. **Chemosphere**, v. 141, p. 7–12, dez. 2015.

LIU, P. *et al.* Induced effects of advanced oxidation processes. **Scientific Reports**, v. 4, p. 2–5, 2014.

LIU, T.; YOU, H.; CHEN, Q. Heterogeneous photo-Fenton degradation of polyacrylamide in aqueous solution over Fe(III)-SiO<sub>2</sub> catalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2–3, p. 860–865, 2009.

LLOYD, R. V.; HANNA, P. M.; MASON, R. P. The origin of the hydroxyl radical oxygen in the Fenton reaction. **Free radical biology & medicine**, v. 22, n. 5, p. 885–888, 1997.

LOUIT, G. *et al.* The reaction of coumarin with the OH radical revisited : hydroxylation product analysis determined by fluorescence and chromatography. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 72, p. 119–124, 2005.

M.MEKONNEN, M.; HOEKSTRA, Y. A. Four Billion People Experience Water Scarcity. **Science Advances**, v. 2, n. February, p. 1–7, 2016.

MARINHO, B. A. *et al.* Solar photocatalytic reduction of Cr(VI) over Fe(III) in the presence of organic sacrificial agents. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 192, p. 208–219, 2016.

MARINHO, B. A. *et al.* Photocatalytic reduction of Cr(VI) over TiO<sub>2</sub>-coated cellulose acetate monolithic structures using solar light. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 203, p. 18–30, 2017.

MARUGÁN, J. *et al.* Kinetics of the photocatalytic disinfection of Escherichia coli suspensions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 82, n. 1–2, p. 27–36, 2008.

MCGUIGAN, K. G. *et al.* Solar water disinfection (SODIS): A review from bench-top to roof-top. **Journal of Hazardous Materials**, v. 235–236, p. 29–46, 2012.

MEDALIA, A. I.; KOLTHOFF, I. M. Redox Recipes. I. Reaction between Ferrous Iron and Peroxides, General Considerations. **Journal of Polymer Science**, v. IV, p. 377–398, 1949.

MIJANGOS, F.; VARONA, F.; VILLOTA, N. Changes in solution color during phenol oxidation by fenton reagent. **Environmental Science and Technology**, v. 40, n. 17, p. 5538–5543, 2006.

MIRZAEI, E. *et al.* Optimization of total petroleum hydrocarbons removal from Mahshahr

contaminated soil using magnetite nanoparticle catalyzed Fenton-like oxidation. **Environmental Earth Sciences**, v. 76, n. 4, p. 1–13, 2017.

MORRIS, A. M. *et al.* Fitting Neurological Protein Aggregation Kinetic Data via a 2-Step , Minimal /“ Ockham ’ s Razor ” Model : The Finke - Watzky Mechanism of Nucleation Followed by Autocatalytic Surface Growth. **Biochemistry**, v. 47, p. 2413–2427, 2008.

NAUMANN, A. *et al.* ROOT — A C++ framework for petabyte data storage, statistical analysis and visualization. **Computer Physics Communications**, v. 180, n. 12, p. 2499–2512, 2009.

NAVALON, S.; ALVARO, M.; GARCIA, H. Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.99, p.1-26, 2010.

NETA, P.; HUIE, R. E.; ROSS, A. B. Rate Constants for Reactions of Inorganic Radicals in Aqueous Solution. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 17, n. 3, p. 1027–1284, 1988.

NIDHEESH, P. V; GANDHIMATHI, R. Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview. **Desalination** , v. 299, p.1-15, 2012.

NIETO-JUAREZ, J. I. *et al.* Inactivation of MS2 coliphage in Fenton and Fenton-like systems : role of transition metals , hydrogen peroxide and sunlight. **Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 9, p. 3351–3356, 2010.

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, p. 86–91, 2005.

NOMIYA, T. Discussions on target theory: Past and present. **Journal of Radiation Research**, v. 54, n. 6, p. 1161–1163, 2013.

NOOR, R. *et al.* Influence of Temperature on Escherichia coli Growth in Different Culture Media. **Journal of pure and applied microbiology**, v. 7, n. 2, p. 899–904, 2013.

ORTEGA-GÓMEZ, E. *et al.* Water disinfection using photo-Fenton: Effect of temperature on Enterococcus faecalis survival. **Water Research**, v. 46, n. 18, p. 6154–6162, 2012.

ORTIZ DE LA PLATA, G. B.; ALFANO, O. M.; CASSANO, A. E. Decomposition of 2-chlorophenol employing goethite as Fenton catalyst. I. Proposal of a feasible, combined reaction scheme of heterogeneous and homogeneous reactions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 95, n. 1–2, p. 1–13, 2010.

OTURAN, M. A.; AARON, J.-J. Advanced Oxidation Processes in Water / Wastewater Treatment : Principles and Applications . A Review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 23, p. 2577–2641, 2014.

PEDERSEN, O.; COLMER, T. D.; SAND-JENSEN, K. Underwater Photosynthesis of Submerged Plants – Recent Advances and Methods. **Frontiers in Plant Science**, v. 4, n. January 2016, 2013.

PETRI, B. G. *et al.* Fundamentals of ISCO Using Hydrogen Peroxide. In: **In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation**. 1st. ed. New York: Springer Science + Business Media, 2011. p. 3:33-88.

PIGNATELLO, J. J.; LIU, D.; HUSTON, P. Evidence for an additional oxidant in the photoassisted Fenton reaction. **Environmental Science and Technology**, v. 33, n. 11, p. 1832–1839, 1999.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 1, p. 1–84, 2006.

PINTO, I. S. X. *et al.* Nanostructured  $\alpha$ -FeOOH: An efficient Fenton-like catalyst for the oxidation of organics in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 119–120, p. 175–182, 2012.

POURAN, S. R. *et al.* Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. **Journal of Cleaner Production**, v. 64, p. 24–35, 2014.

PUPO NOGUEIRA, R. F. *et al.* Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400–408, 2007.

RAGHAVAN, N. V.; STEENKEN, S. Electrophilic Reaction of the OH Radical with Phenol. Determination of the Distribution of Isomeric Dihydroxycyclohexadienyl Radicals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 102, n. 10, p. 3495–3499, 1980.

ROCHA, I. *et al.* Kinetic Approach to Elucidate Size Controllable Features in Nanocomposites of Gold Nanoparticles and Poly(3,4- ethylenedioxythiophene) in Aqueous Dispersion Stabilized by Gum Acacia. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, p. 25756–25764, 2014.

RODRIGUES-SILVA, C. *et al.* Degradation of flumequine by the Fenton and photo-Fenton processes: Evaluation of residual antimicrobial activity. **Science of the Total Environment**, v. 445–446, p. 337–346, 2013.

RODRÍGUEZ-CHUECA, J. *et al.* Inactivation of pathogenic microorganisms in freshwater using HSO<sub>5</sub><sup>-</sup>/UV-A LED and HSO<sub>5</sub><sup>-</sup>/Mn<sup>+</sup>/UV-A LED oxidation processes. **Water Research**, v. 123, p. 113–123, 2017.

RODRÍGUEZ, E. M. *et al.* Determination of main species involved in the first steps of TiO<sub>2</sub> photocatalytic degradation of organics with the use of scavengers: The case of ofloxacin. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 178, p. 44–53, 2015.

ROMERO, A. *et al.* Soil remediation by Fenton-like process: Phenol removal and soil organic matter modification. **Chemical Engineering Journal**, v. 170, n. 1, p. 36–43, 2011.

ROMERO, A. I. *et al.* Validation of kinetic modeling of progesterone release from polymeric membranes. **Asian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 13, n. 1, p. 54–62, 2018.

RUALES-LONFAT, C. *et al.* Bacterial inactivation with iron citrate complex: A new source of dissolved iron in solar photo-Fenton process at near-neutral and alkaline pH. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 180, p. 379–390, 2016.

SALGADO, P. *et al.* Fenton reaction driven by iron ligands. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 58, n. 4, p. 2096–2101, 2013.

SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, P. M.; IMBODEN, D. M. **Environmental Organic Chemistry. Segunda edição.** 2. ed. New Jersey: Wiley-Interscience, 2003.

SMITH, B. A.; TEEL, A. L.; WATTS, R. J. Identification of the reactive oxygen species responsible for carbon tetrachloride degradation in modified Fenton's systems. **Environmental Science and Technology**, v. 38, n. 20, p. 5465–5469, 2004.

SONI, K. A. *et al.* Zeta potential of selected bacteria in drinking water when dead, starved, or exposed to minimal and rich culture media. **Current Microbiology**, v. 56, n. 1, p. 93–97, 2008.

SOON, A. N.; HAMEED, B. H. Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. **Desalination**, v. 269, n. 1–3, p. 1–16, 2011.

SPUHLER, D.; ANDRÉS RENGIFO-HERRERA, J.; PULGARIN, C. The effect of Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and the photo-Fenton reagent at near neutral pH on the solar disinfection (SODIS) at low temperatures of water containing Escherichia coli K12. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 96, n. 1–2, p. 126–141, 2010.

STETS, S. *et al.* New insight into monitoring degradation products during the TiO<sub>2</sub>-photocatalysis process by multivariate molecular spectroscopy. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 7, p. 6040–6046, 2017.

STOLL, S.; SCHWEIGER, A. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 178, n. 1, p. 42–55, 2006.

SUN, W.; NESIC, S. **Basics revisited: kinetics of iron carbonate scale precipitation in CO<sub>2</sub> corrosion**. Corrosion NACEExpo. **Anais...**2006

TAMBOSI, J. L. *et al.* Treatment of paper and pulp wastewater and removal of odorous compounds by a Fenton-like process at the pilot scale. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 81, n. 8, p. 1426–1432, ago. 2006.

TAVARES, T. D. M.; PAULA, D. DE; BRITO, W. M. E. D. DE. Vírus Entéricos Veiculados Por Água : Aspectos Microbiológicos E De Controle de Qualidade da Água. **Revista De Patologia Tropical**, v. 34, n. 2, p. 85–104, 2005.

TURKHEIMER, F. E.; HINZ, R.; CUNNINGHAM, V. J. On the undecidability among kinetic models: From model selection to model averaging. **Journal of Cerebral Blood Flow and Metabolism**, v. 23, n. 4, p. 490–498, 2003.

UNPD. **Human Development Report 2016**. [s.l: s.n.].

UTSET, B. *et al.* Replacement of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> by O<sub>2</sub> in Fenton and photo-Fenton reactions. **Chemosphere**, v. 41, n. 8, p. 1187–1192, 2000.

VALERO, A.; CEJUDO, M.; GARCÍA-GIMENO, R. M. Inactivation kinetics for Salmonella Enteritidis in potato omelet using microwave heating treatments. **Food Control**, v. 43, p. 175–182, 2014.

VALERO, P. *et al.* Comparative effect of growth media on the monitoring of E. coli inactivation and regrowth after solar and photo-Fenton treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 313, p. 109–120, 2017.

VANÝSEK, P. Electrochemical series. In: LIDE, D. R. (Ed.). . **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 84th ed ed. [s.l.] CRC Press, [s.d.]. p. 8-21–8-31.

VILLEGAS-GUZMAN, P. *et al.* Remarkable enhancement of bacterial inactivation in wastewater through promotion of solar photo-Fenton at near-neutral pH by natural organic acids. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 205, p. 219–227, 2017.

VON BERTALAN, J. Zersetzungsgeschwindigkeit desWasserstoffperoxyds in Gegenwart von Eisenionen . **International journal of research in physical chemistry and chemical physics**, v. A95, p. 328–348, 1920.

WANG, Y. *et al.* Nucleation and Island Growth of Alkanethiolate Ligand Domains on Gold Nanoparticles. **ACS Nano**, v. 6, n. 1, p. 629–640, 2012.

WARDMAN, P.; CANDEIAS, L. P. FENTON CENTENNIAL SYMPOSIUM: Fenton Chemistry: An Introduction. **Radiation Research**, v. 145, p. 523–531, 1996.

WATZKY, M. A.; FINKE, R. G. Transition Metal Nanocluster Formation Kinetic and Mechanistic Studies . A New Mechanism When Hydrogen Is the Reductant: Slow , Continuous Nucleation and Fast Autocatalytic Surface Growth. **Journal of the American Chemical Society**, v. 119, p. 10382–10400, 1997.

WEIL, J. A.; BOLTON, J. JR. **Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications**. [s.l: s.n.].

WHITEHEAD, K.; HEDGES, J. I. Photodegradation and photosensitization of mycosporine-like amino acids. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 80, n. 2, p. 115–121, 2005.

WHO. **Bromate in Drinking-water: Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality** World Health Organization, disponível em <[https://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/chemicals/bromate260505.pdf](https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/bromate260505.pdf)>, 2005.

XIANG, Q.; YU, J.; WONG, P. K. Quantitative characterization of hydroxyl radicals produced by various photocatalysts. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 357, n. 1, p. 163–167, 2011.

XIONG, R. *et al.* A mathematical model for bacterial inactivation. **International Journal of Food Microbiology**, v. 46, n. 1, p. 45–55, 1999.

ZHAI, L. F.; HU, L. L.; SUN, M. Understanding the Catalyst Regeneration Kinetics in the Chelated Iron Dehydrosulfurization Process: A Model in Terms of Fe(II) Speciation. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 25, p. 6430–6437, 2015.

ZHANG, Y. *et al.* Catalytic Property of Ferryl (IV) Species in the Heterogeneous Thermal Fenton-Like Oxidation System. **Journal of Environmental Engineering**, v. 141, n. 5, p. 04014080, 2015.

ZHAO, L. *et al.* A generalized target theory and its applications. **Scientific Reports**, v. 5, p. 1–11, 2015.

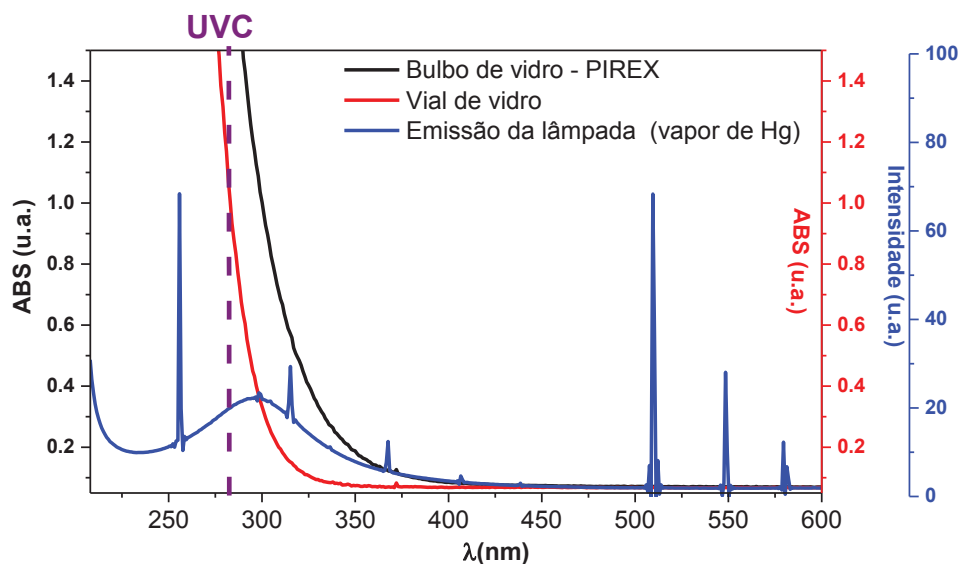
ZHITKOVICH, A. Chromium in drinking water: Sources, metabolism, and cancer risks. **Chemical Research in Toxicology**, v. 24, n. 10, p. 1617–1629, 2011.

## ANEXO I: Caracterizações da lâmpada e do bulbo e vials de vidro empregados nos experimentos de foto-Fenton

A caracterização da lâmpada utilizada nos experimentos de foto-Fenton foi feita em um espectrômetro da marca Andor Shamrock, com detector de dispositivo de carga acoplada (CCD), e por medidas da radiação UVA e UVC feitas em radiômetros da marca INSTRUTHERM. Os ensaios de degradação do fenol foram feitos em um reator encamisado com refrigeração por água sendo que a lâmpada foi inserida na solução por meio de um bulbo protetor de vidro. Para as análises de EPR foram empregados vials de vidro contendo a solução com os reagentes de Fenton, irradiados externamente pela mesma lâmpada empregada nos ensaios de degradação de fenol. Portanto, tanto o bulbo de vidro quanto os vials foram caracterizados por medidas no UV-Vis (Varian Cary 50), para verificar a faixa da radiação ultravioleta que seria absorvida pelos materiais. As figuras A1 e A2 a seguir trazem essas caracterizações.

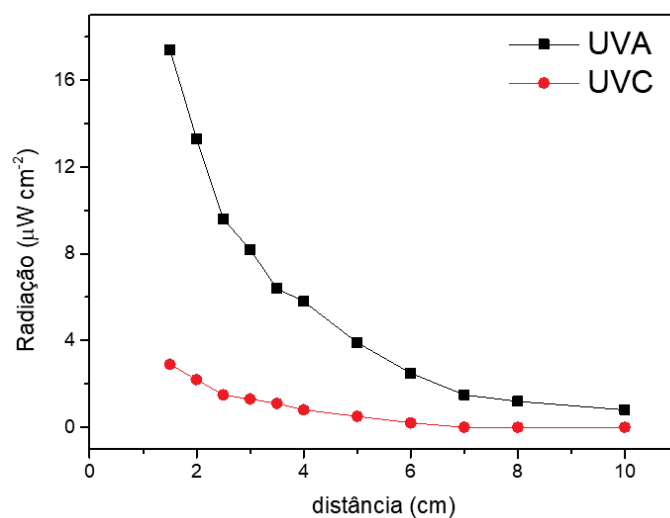
Foi observado que tanto os vials de vidro quanto o bulbo protetor absorvem grande parte do UVC, que compreende a região de 100 à 280 nm. Porém, conforme indica a Figura A2, o bulbo protetor ainda permite a passagem de uma pequena quantidade de radiação UVC, que segundo ensaios de fotólise (Figura A3) pode ser suficiente para promover a degradação de cerca de 17% do fenol após uma hora de irradiação. Entretanto, a fotólise do fenol não é significativa nos mecanismos de degradação avaliados na presença dos reagentes de Fenton, pois nesses experimentos a degradação é praticamente concluída dentro de uma hora.

**FIGURA A 1. CARACTERIZAÇÃO DA EMISSÃO DA LÂMPADA E DA ABSORÇÃO DOS MATERIAIS DE VIDRO EMPREGADOS NOS ESTUDOS DE FOTO-FENTON**

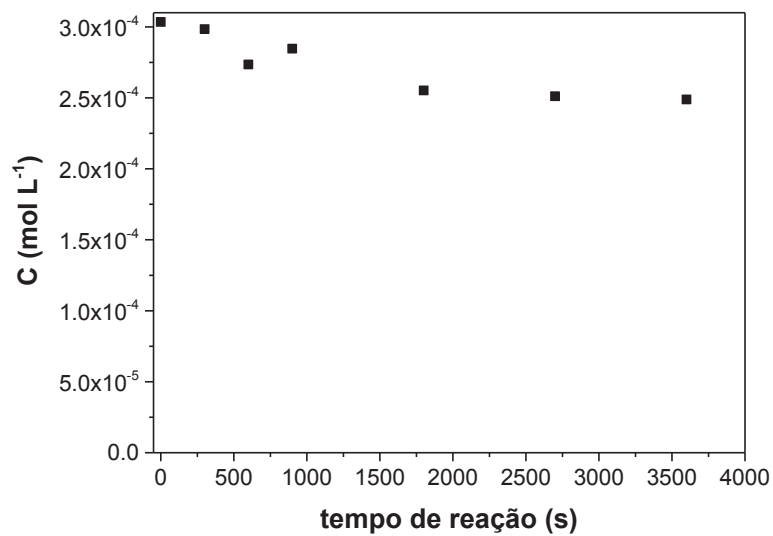




**FIGURA A 2.** MEDIDAS DA INTENSIDADE DE RADIAÇÃO EM FUNÇÃO DA DISTÂNCIA DA LÂMPADA EMPREGADA NOS ESTUDOS DE FOTO-FENTON (AS LINHAS UNINDO OS PONTOS SÃO PARA GUIAR OS OLHOS)



**FIGURA A 3.** FOTÓLISE DO FENOL



## ANEXO II: Curvas analíticas

### Determinação de fenol por cromatografia em fase líquida de alta eficiência:

FIGURA A 4. CROMATOGRAMAS E CURVA ANALÍTICA PARA A DETERMINAÇÃO DE FENOL

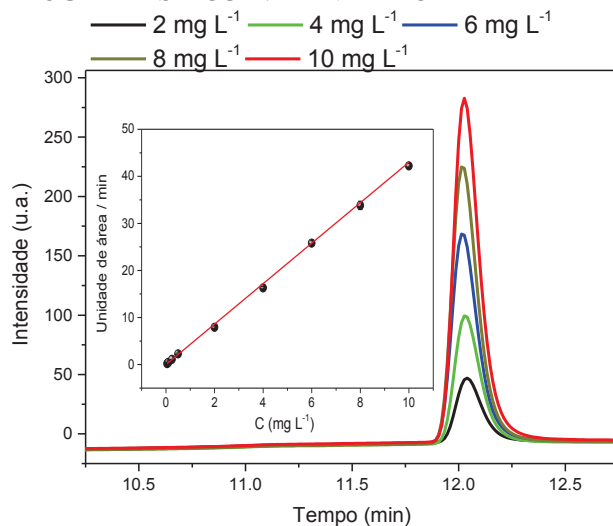
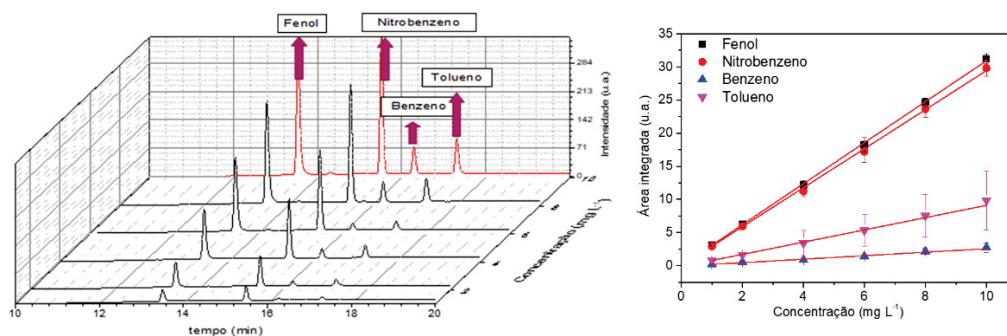


TABELA A. 1 PARÂMETROS DE MÉRITO OBTIDOS PARA AS CURVAS DE CALIBRAÇÃO DE FENOL OBTIDAS POR CROMATOGRAFIA EM FASE LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA

Determinação	Equação da Retra	R <sup>2</sup>	LOD (mg L <sup>-1</sup> )	LOQ (mg L <sup>-1</sup> )
1)				
Fenol (0,5-10 mg L <sup>-1</sup> )	y = 0,344 + 3,89 x	0,9992	0,066	0,200

### Determinação de simultânea fenol, nitrobenzeno, benzeno e tolueno por cromatografia em fase líquida de alta eficiência:

FIGURA A 5. CROMATOGRAMAS E CURVAS ANALÍTICAS SIMULTÂNEAS DE FENOL, NITROBENZENO, BENZENO E TOLUENO EM CONCENTRAÇÃO DE 1 Á 10 MG L<sup>-1</sup>



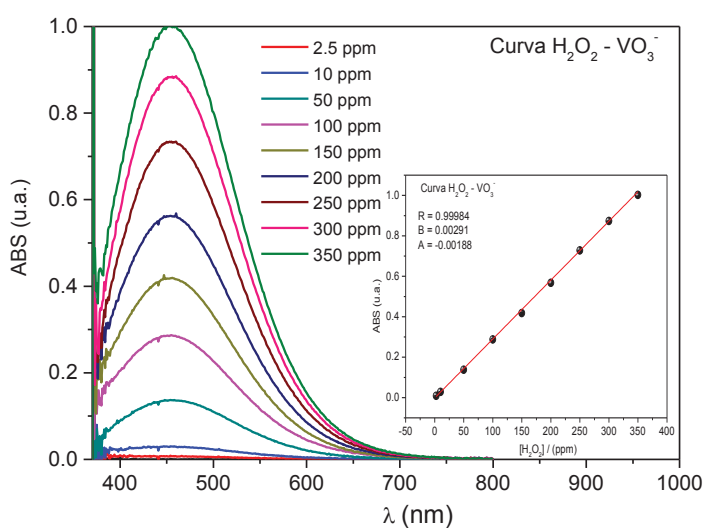


**TABELA A. 2** FIGURAS DE MÉRITO DAS CURVAS SIMULTÂNEAS DE FENOL, NITROBENZENO, BENZENO E TOLUENO

Determinação	Equação da Reta	R <sup>2</sup>	LOD (mg L <sup>-1</sup> )	LOQ (mg L <sup>-1</sup> )
Fenol	$y = 0,013 + 3,09 x$	0,9999	0,117	0,390
Nitrobenzeno	$y = 0,001 + 2,94 x$	0,9998	0,097	0,323
Benzeno	$y = -0,059 + 0,263 x$	0,9897	0,347	1,16
Tolueno	$y = -0,133 + 0,924 x$	0,9776	0,707	2,36

É possível verificar que a sensibilidade do método para determinação de benzeno e tolueno, dada pelo coeficiente angular da equação da reta fornecida na Tabela A.2 e visualizada como a inclinação das curvas na Figura A.5, é muito inferior a sensibilidade para determinação de fenol e nitrobenzeno.

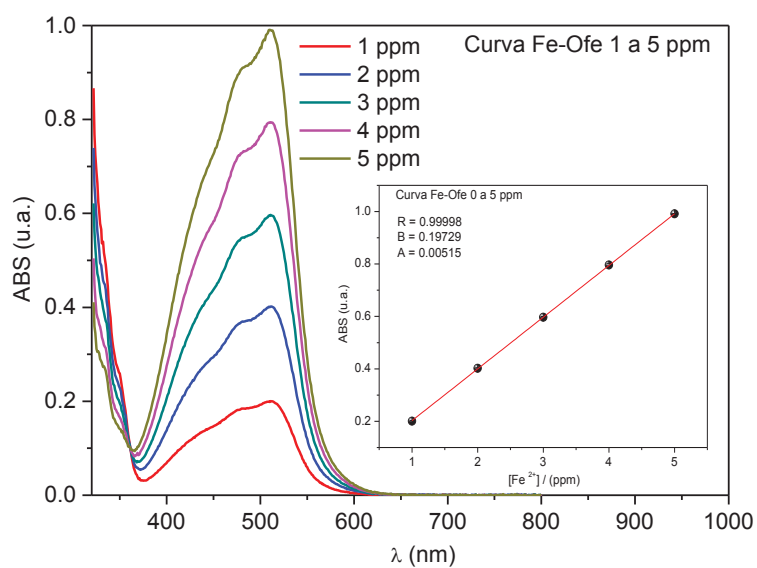
#### Determinação de peróxido de hidrogênio por espectrometria de absorção molecular no visível:

**FIGURA A 6.** ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO ÍON PEROXOVANÁDIO (INSERT CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO)**TABELA A. 3** PARÂMETROS DE MÉRITO OBTIDOS PARA AS CURVAS DE CALIBRAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO OBTIDAS POR MÉTODO COLORIMÉTRICO

Faixa linear	Equação da Reta	R <sup>2</sup>	LOD (mg L <sup>-1</sup> )	LOQ (mg L <sup>-1</sup> )
2,5-350 mg L <sup>-1</sup>	$ABS = -1,88 \times 10^{-3} + 2,91 \times 10^{-3} [H_2O_2]$	0,9999	0,397	1,32

### Determinação de ferro por espectrometria de absorção molecular no visível

**FIGURA A 7.** ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO COMPLEXO FORMADO ENTRE FE(II) E ORTOFENANTROLINA (INSERT CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DE FE(II))

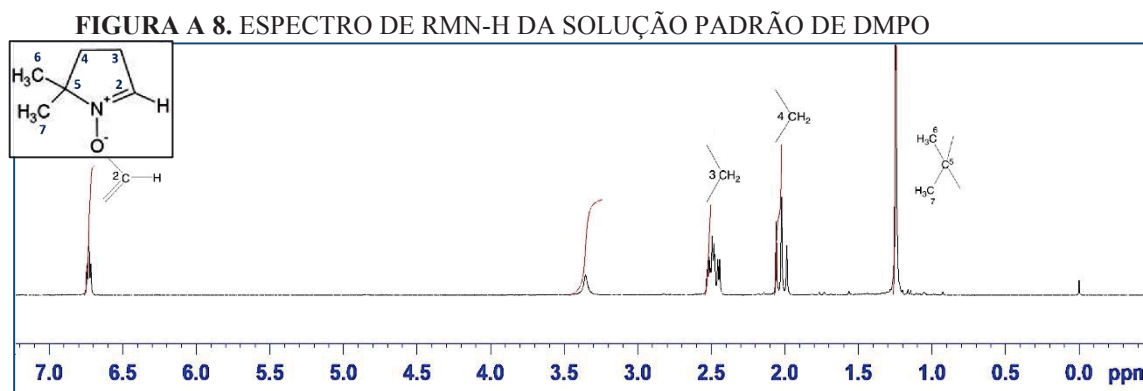


**TABELA A. 4** PARÂMETROS DE MÉRITO OBTIDOS PARA AS CURVAS DE CALIBRAÇÃO DE FERRO SOLÚVEL OBTIDAS POR MÉTODO COLORIMÉTRICO

Faixa linear	Equação da Reta	R <sup>2</sup>	LOD (mg L <sup>-1</sup> )	LOQ (mg L <sup>-1</sup> )
0,02-5 mg L <sup>-1</sup>	ABS = $5,15 \times 10^{-3} + 0,197 [\text{Fe}]$	0,9999	0,010	0,034

### ANEXO III: Caracterização do padrão de DMPO por RMN

A Figura A8 mostra o espectro de RMN  $^1\text{H}$  do DMPO, com as atribuições dos sinais (Potapenko *et al.*, 2003). A amostra foi analisada em DMSO- $d_6$ , cujo sinal é visto em 3,3 ppm. O espectro foi calibrado pelo sinal do tetrametilsilano (TMS). Foram observados sinais na região de hidrogênio de metila,  $\text{CH}_3$  em 1,3 ppm, com integração para 6 hidrogênios; um multiplete em 2,0 ppm referente ao  $\text{CH}_2$  (C-4) e um sinal de  $\text{CH}_2$  mais próximo a dupla ligação em 2,5 ppm. O sinal em 6,7 ppm com integração para 1 hidrogênio é referente ao hidrogênio ligado ao carbono  $\text{sp}_2$  da DMPO (ligação dupla, C-2). Após essa caracterização foi possível afirmar que a estrutura do DMPO no padrão não estava oxidada ou comprometida, podendo portanto ser empregada para detecção de radicais por EPR.



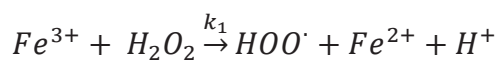
#### Referências:

Potapenko, Dmitrii I., Elena G. Bagryanskaya, Vladimir V. Reznikov, Thomas L. Clanton, and Valery V. Khrantsov. 2003. "NMR and EPR Studies of the Reaction of Nucleophilic Addition of (Bi) Sulfite to the Nitron Spin Trap DMPO." *Magnetic Resonance in Chemistry* 41 (8): 603–8. <https://doi.org/10.1002/mrc.1226>.

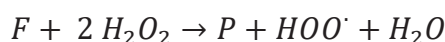
**ANEXO IV:**

Resolução do sistema não linear de equações diferenciais ordinárias para obtenção de  $[F]$

Considerando o sistema de reações químicas



E a soma deste sistema:



As seguintes equações podem ser escritas:

$$[1] \frac{d[F]}{dt} = -k_3[F][HO\cdot]$$

$$[2] \frac{d[H_2O_2]}{dt} = -k_1[Fe^{3+}][H_2O_2] - k_2[Fe^{2+}][H_2O_2]$$

$$[3] \frac{d[HO\cdot]}{dt} = k_2[Fe^{2+}][H_2O_2] - k_3[F][HO\cdot]$$

Considerando apenas o sistema de equações químicas, é possível dizer que para cada mol de radical HO formado, um mol de  $F$  será consumido, sendo verdadeira a seguinte relação entre  $[HO\cdot]$  e  $[F]$ :

$$[4] \frac{d[HO\cdot]}{dt} = -\frac{d[F]}{dt}$$

É importante mencionar que uma relação semelhante não se aplica entre  $[H_2O_2]$  e  $[HO\cdot]$  ou  $[F]$ , como será discutido posteriormente, uma relação de proporcionalidade deve ser válida. Dentro do sistema de reações proposto, é possível inferir o seguinte balanço de massas, advindo da integração da equação 4:

$$\begin{aligned} [HO\cdot] - [HO\cdot]_0 &= -([F] - [F]_0) \\ [HO\cdot] &= -[F] + [F]_0 + [HO\cdot]_0 \end{aligned}$$

Sendo que, para simplificar a notação, os termos constantes podem ser agrupados:

$$a = -([F]_0 + [HO\cdot]_0) \therefore [HO\cdot] = -([F] + a)$$

Substituindo  $[HO\cdot]$  na equação [1]:

$$\frac{d[F]}{dt} = -k_3[F] * (-([F] + a))$$

$$\frac{d[F]}{dt} = k_3[F]([F] + a)$$

Assim, a seguinte equação diferencial é obtida:

$$\frac{d[F]}{[F]([F] + a)} = k_3 dt$$

O lado esquerdo desta equação pode ser expandido em frações parciais, e então integrado:

$$\left( \frac{1}{a[F]} - \frac{1}{a([F] + a)} \right) d[F] = k_3 dt$$

$$\frac{1}{a} \ln \left( \frac{[F]}{[F] + a} \right) - b = k_3 t$$

Sendo a constante de integração b:

$$b = + \left[ \frac{1}{a} \ln \left( \frac{[F]_0}{a + [F]_0} \right) \right]$$

Derivando-se:

$$\ln \left( \frac{[F]}{a + [F]} \right) = a(k_3 t + b)$$

$$\frac{[F]}{a + [F]} = e^{a(k_3 t + b)}$$

$$\frac{a + [F]}{[F]} = e^{-a(k_3 t + b)}$$

$$\frac{a}{[F]} + 1 = e^{-a(k_3 t + b)}$$

$$[F] = \frac{a}{e^{-a(k_3 t + b)} - 1}$$

$$[F] = \frac{a}{e^{-a(k_3 t)} e^{-ab} - 1}$$

Substituindo  $a$  e  $b$ :

$$e^{-ab} = e^{-a \left( \frac{1}{a} \ln \left( \frac{[F]_0}{[F]_0 + a} \right) \right)}$$

$$e^{-ab} = e^{\ln \left( \frac{[F]_0 + a}{[F]_0} \right)}$$

$$e^{-ab} = e^{\ln \left( \frac{[F]_0 + (-([F]_0 + [HO^\cdot]_0))}{[F]_0} \right)} = e^{\ln \left( -\frac{[HO^\cdot]_0}{[F]_0} \right)} = -\frac{[HO^\cdot]_0}{[F]_0}$$

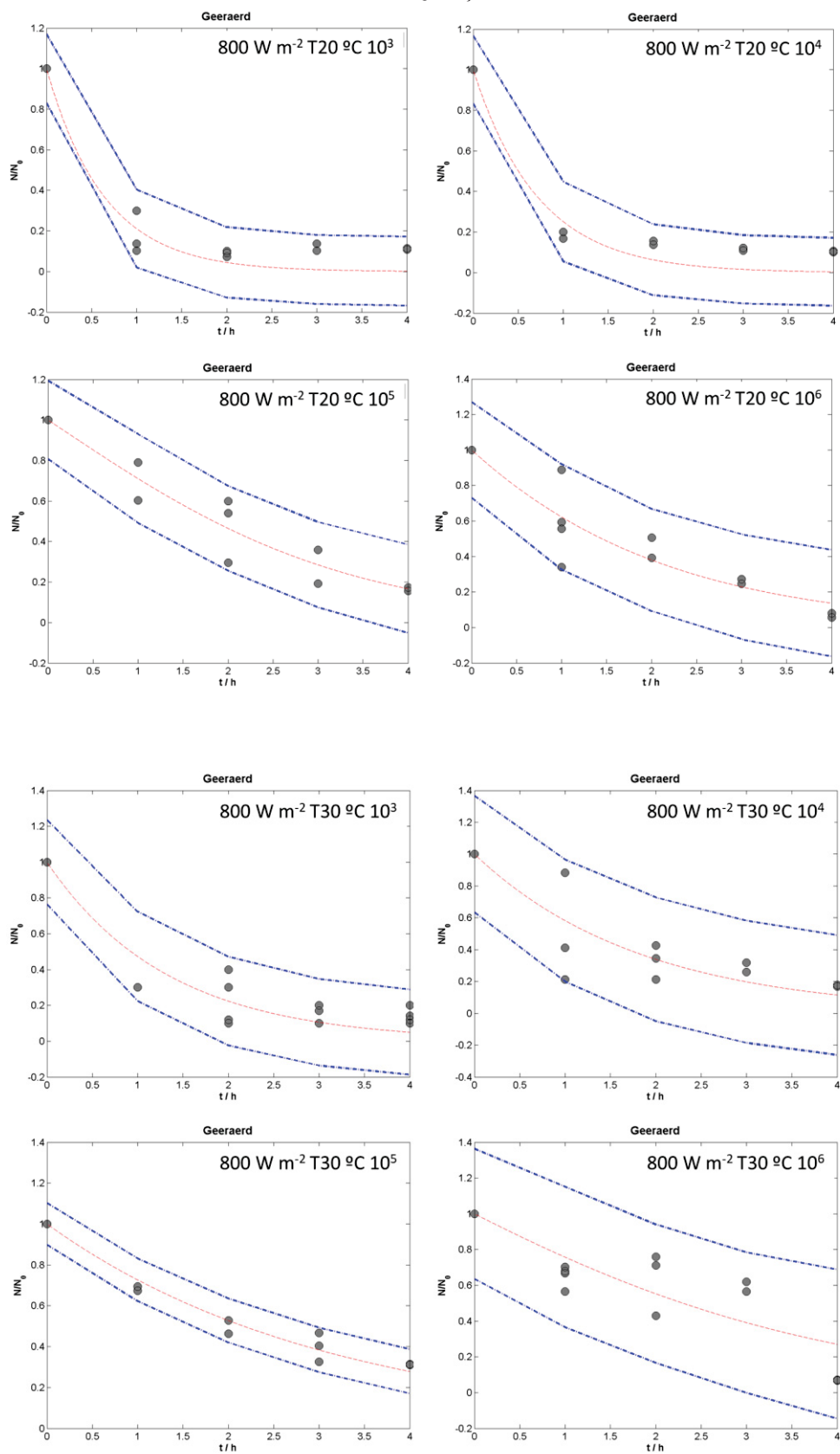
$$[F] = \frac{a}{-1 - \frac{[HO\cdot]_0}{[F]_0} e^{-ak_3t}}$$

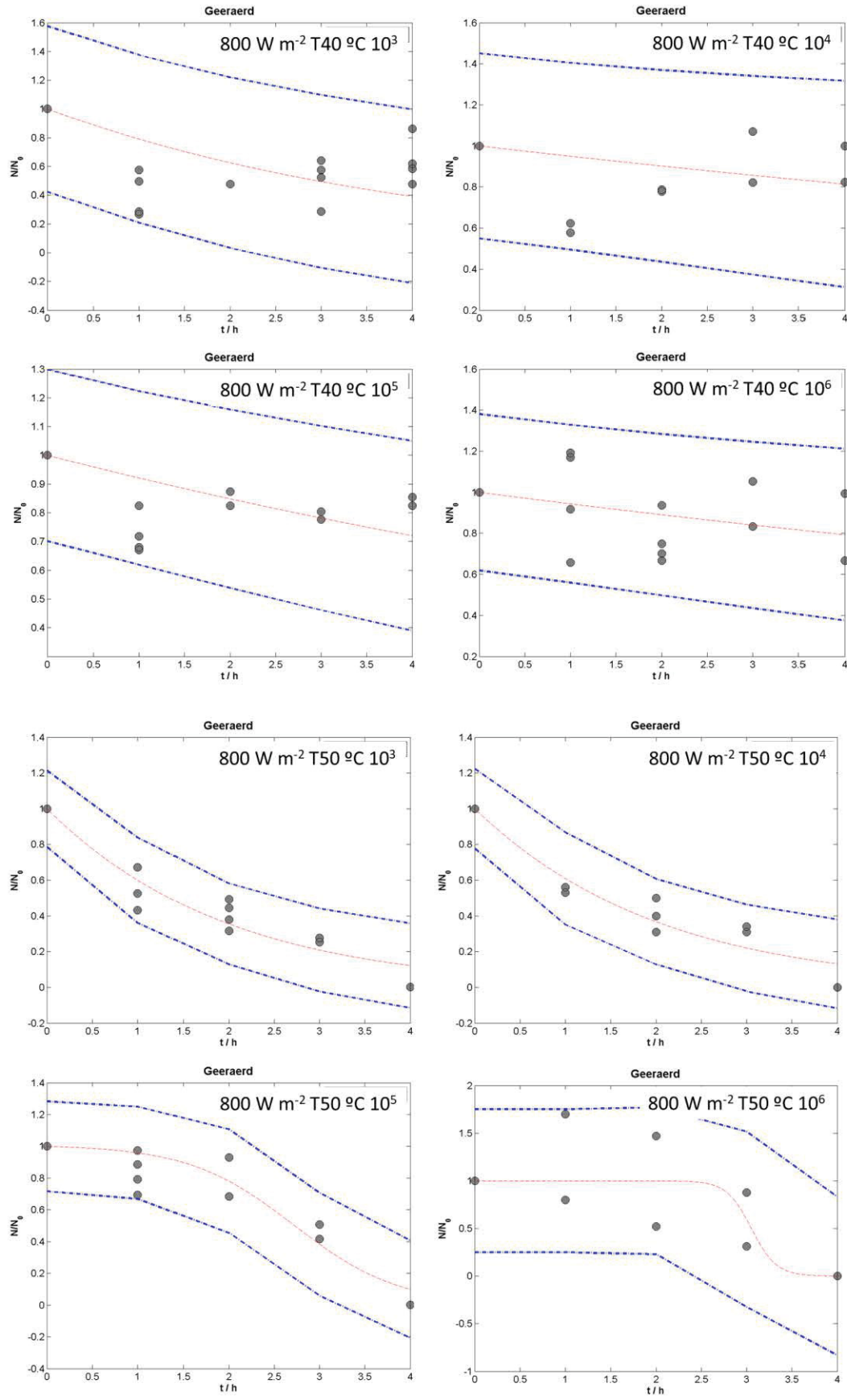
$$[F] = \frac{-( [F]_0 + [HO\cdot]_0 )}{-1 - \frac{[HO\cdot]_0}{[F]_0} e^{-( [F]_0 + [HO\cdot]_0 )k_3t}}$$

$$[F] = \frac{[F]_0 + [HO\cdot]_0}{1 + \frac{[HO\cdot]_0}{[F]_0} e^{( [F]_0 + [HO\cdot]_0 )k_3t}} \blacksquare$$

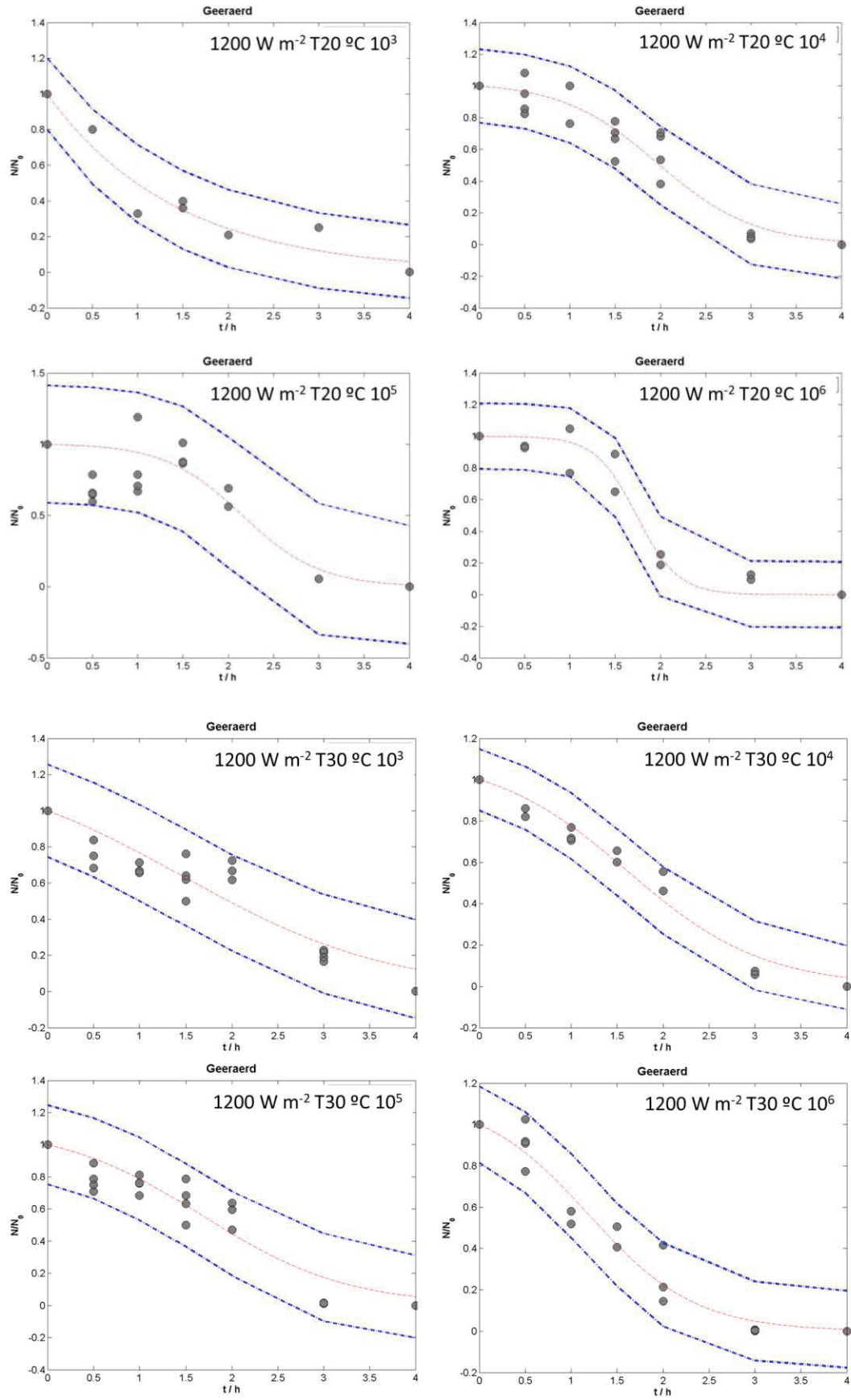
## ANEXO V

FIGURA A 9. AJUSTES FEITOS COM A EQUAÇÃO DE GEERAERD









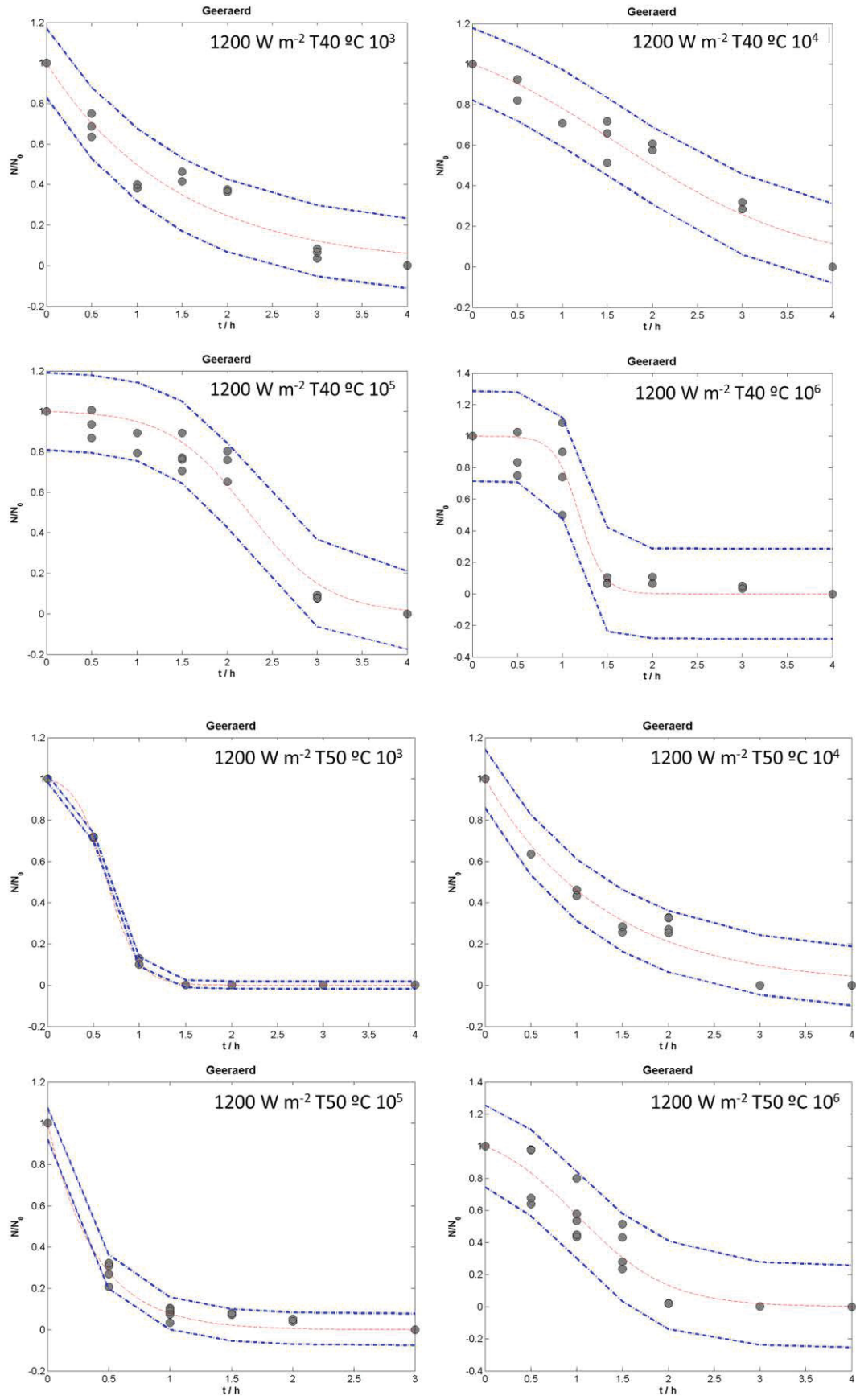
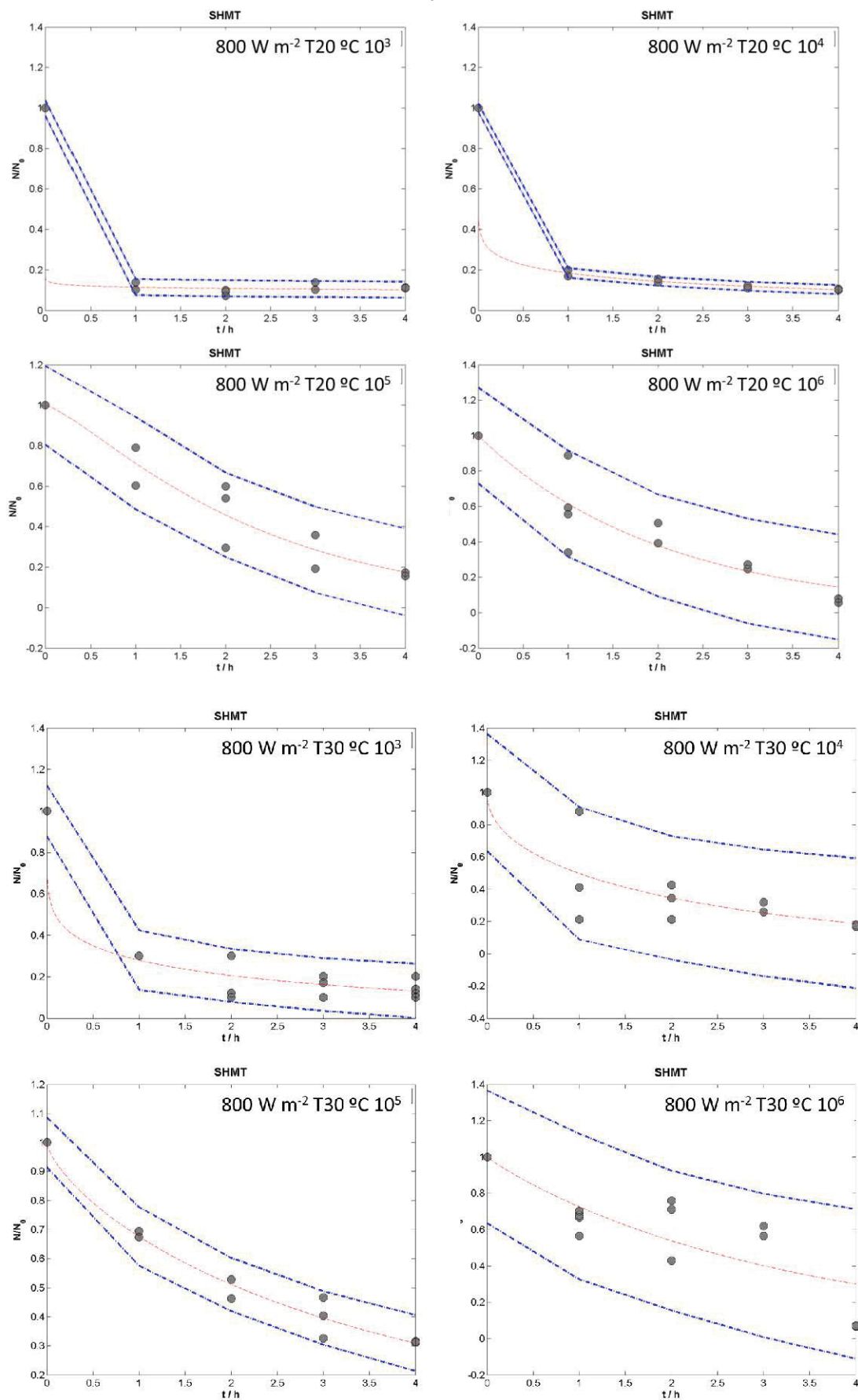
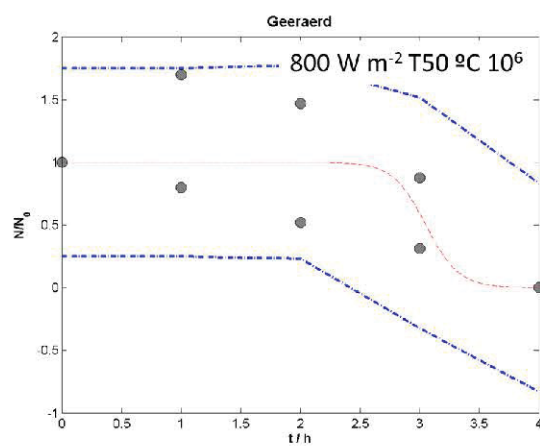
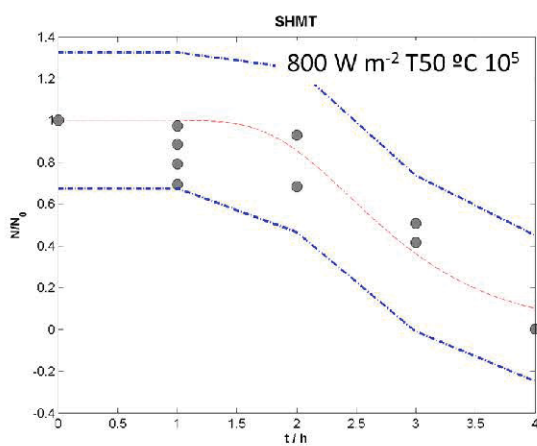
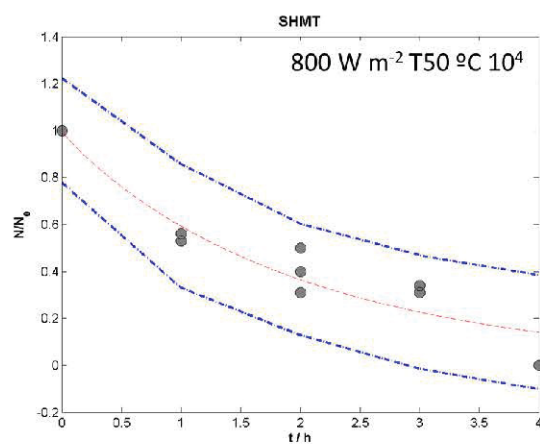
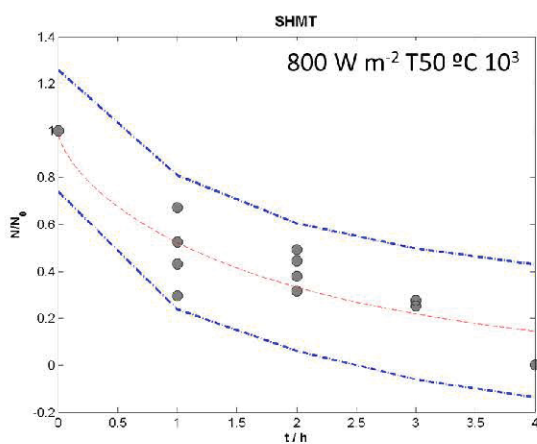
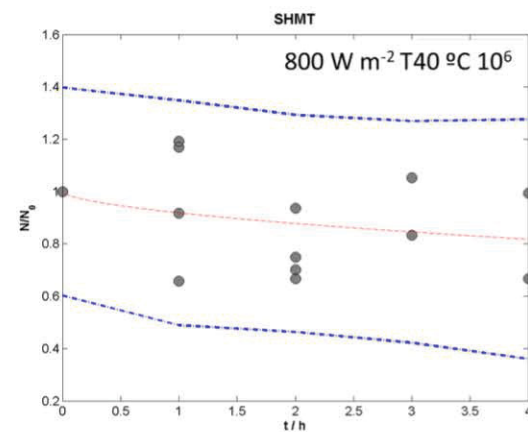
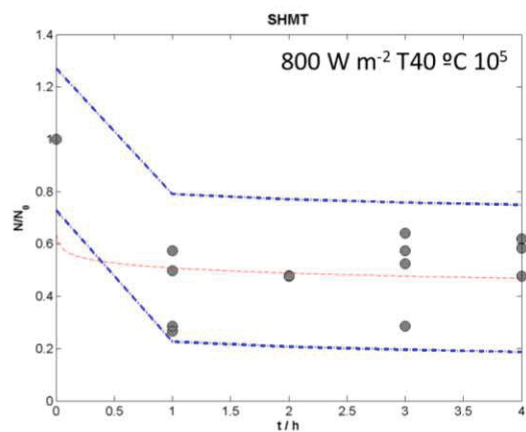
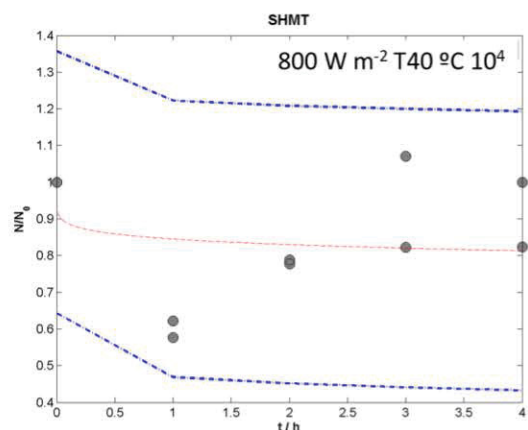
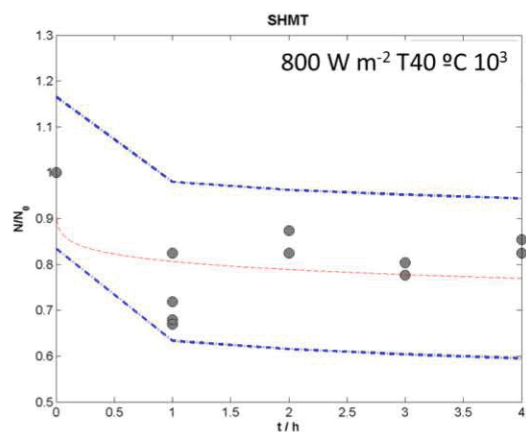
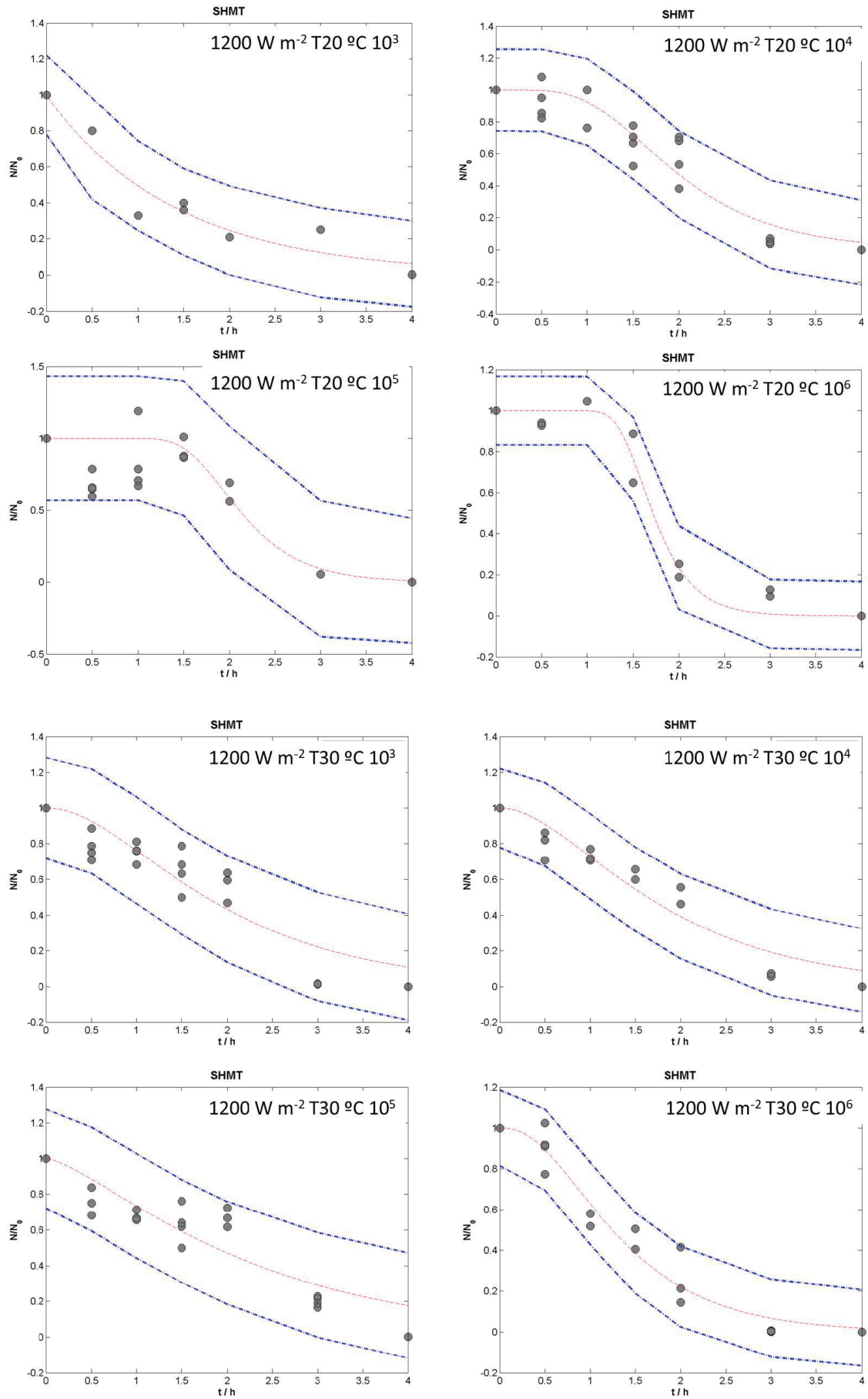


FIGURA A 10. AJUSTES FEITOS COM A EQUAÇÃO DO MODELO SHMT









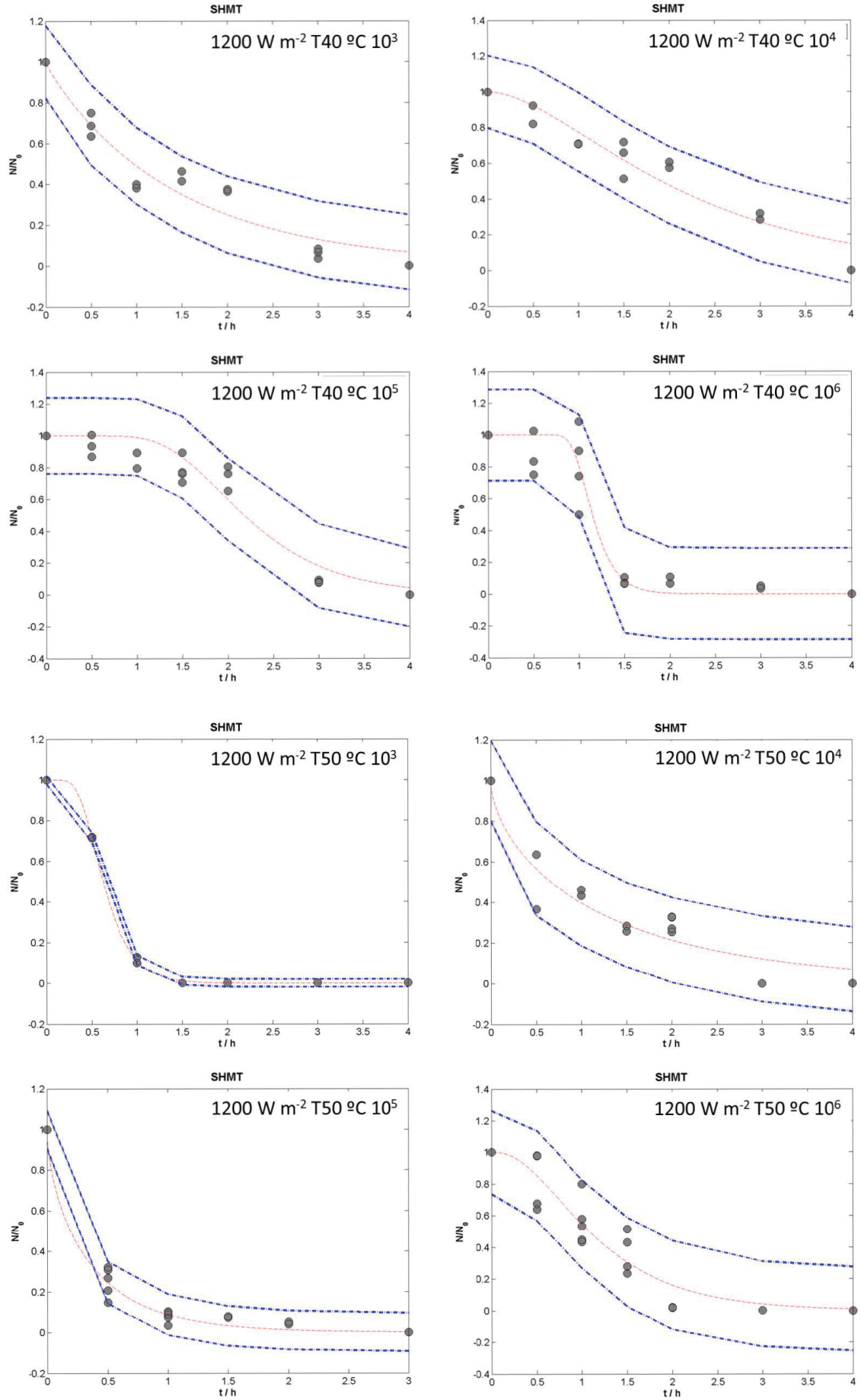
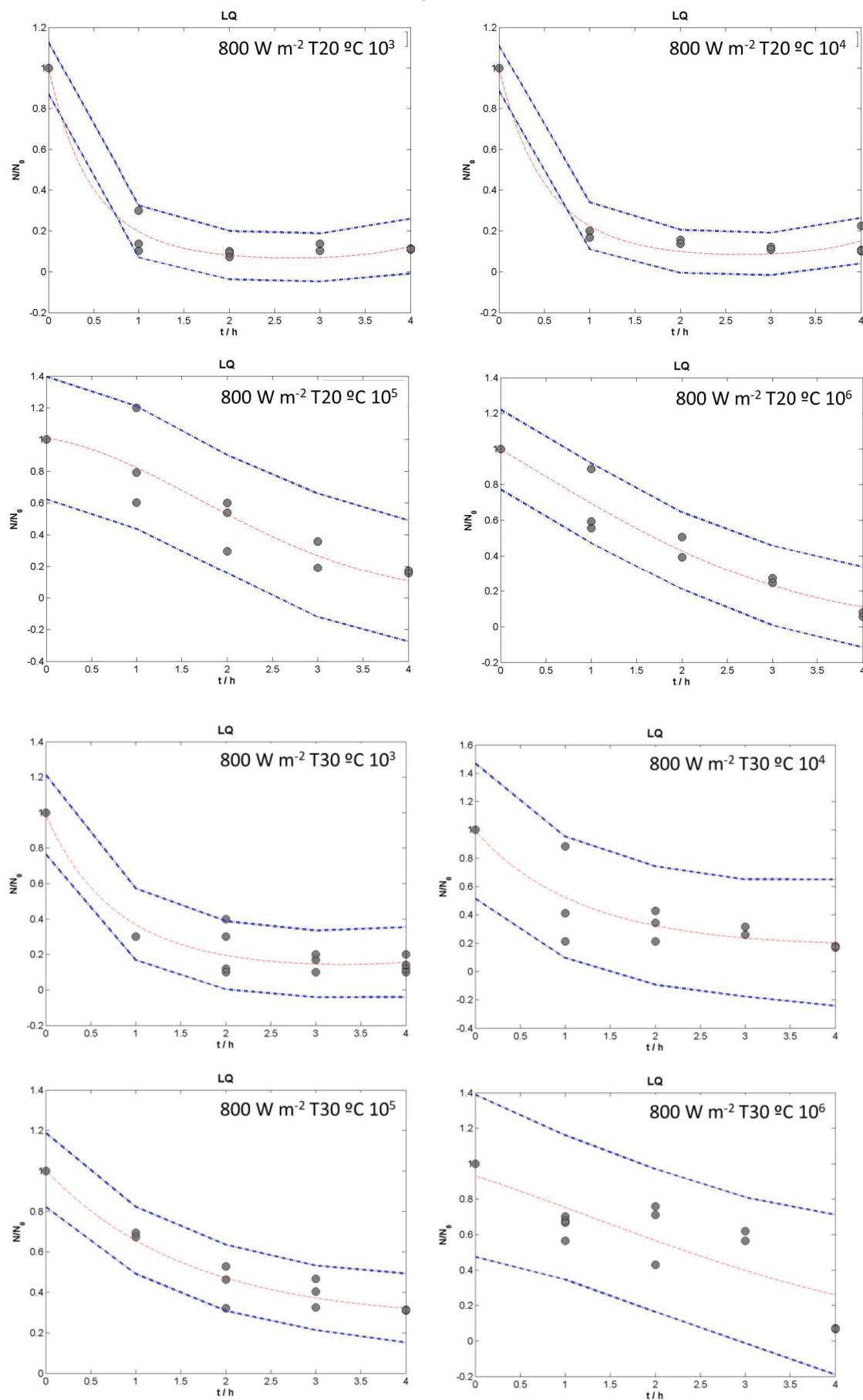
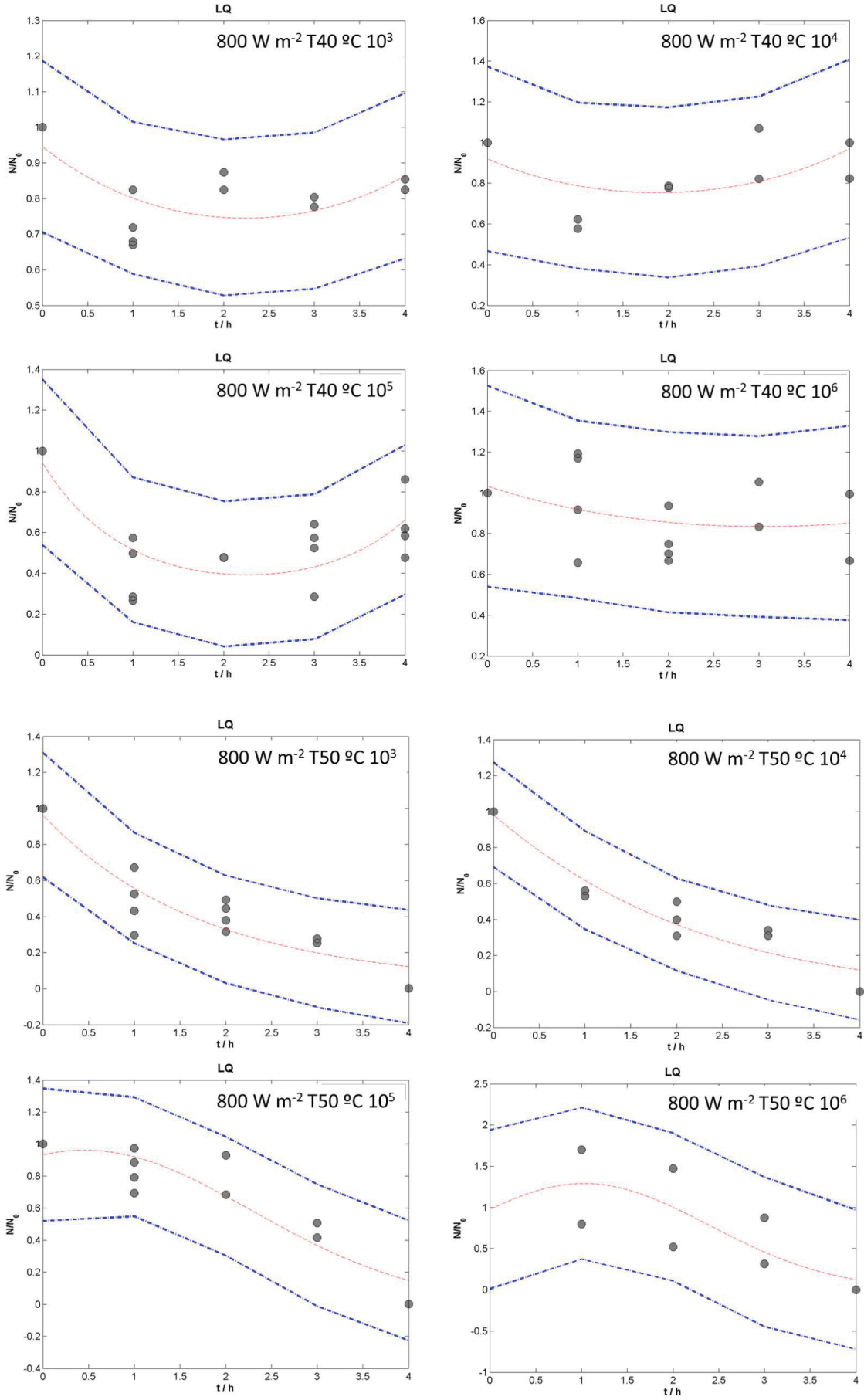
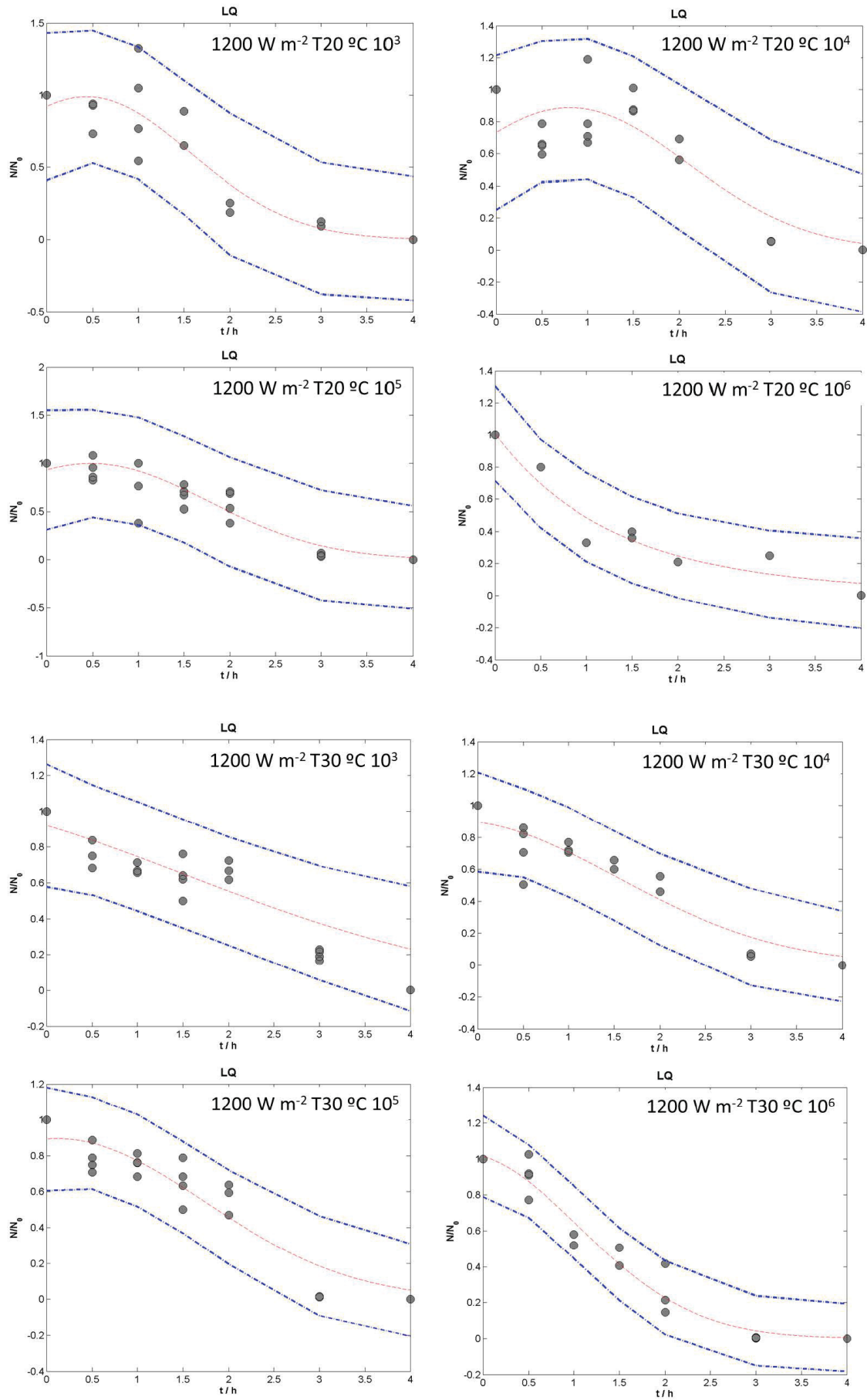


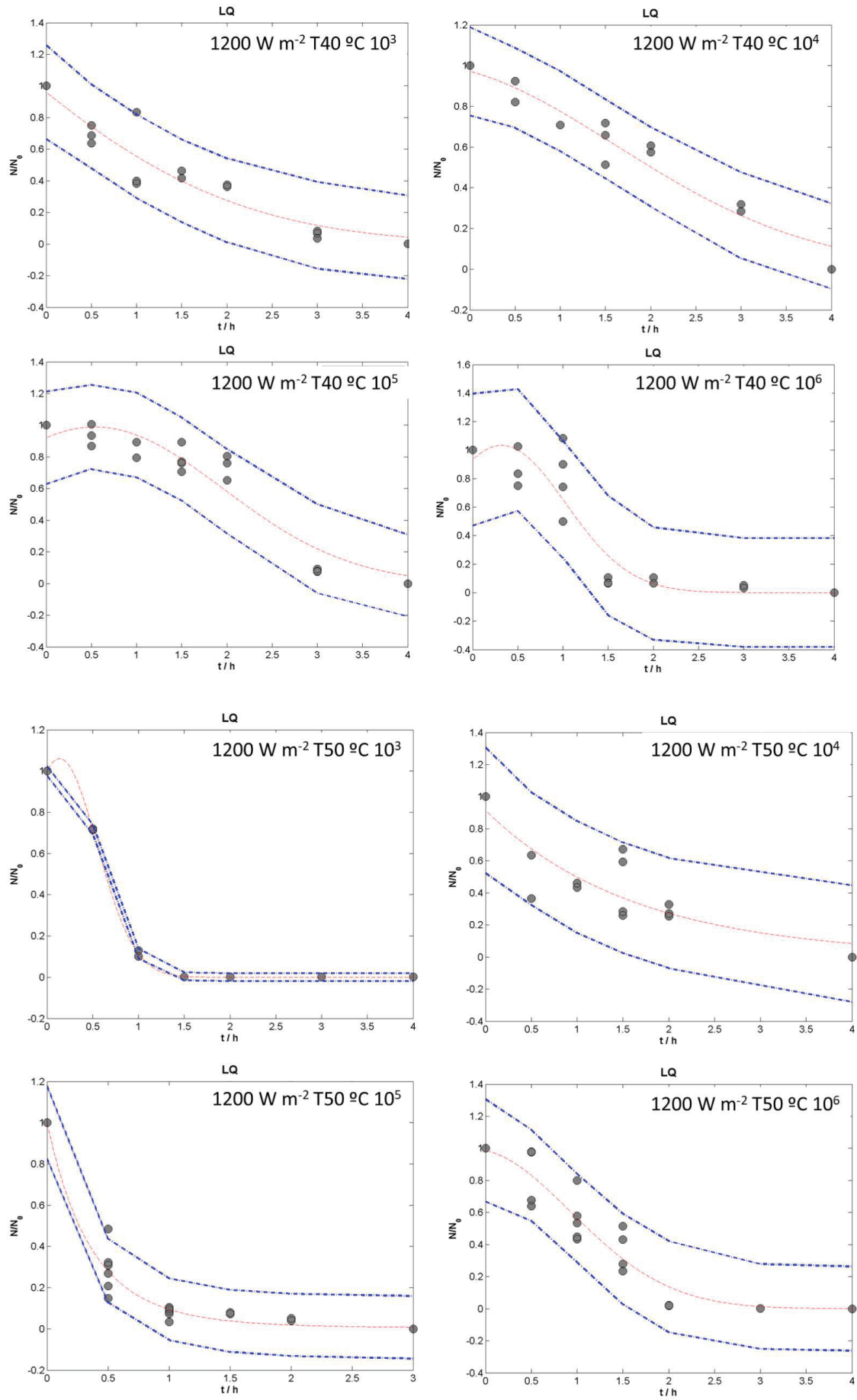
FIGURA A 11. AJUSTES FEITOS COM A EQUAÇÃO DO MODELO LQ











## ANEXO VI: Produção científica

### Artigos publicados

**Scheres Firak, D.,** R. Rocha Ribeiro, M.V. de Liz, and P. Peralta-Zamora. “Investigations on Iron Leaching from Oxides and Its Relevance for Radical Generation during Fenton-like Catalysis.” *Environmental Earth Sciences* , v.77, n. 4, p.117, 2018. <https://doi.org/10.1007/s12665-018-7274-0>.

Santos, Alecsandra, **Daniele Scheres Firak**, Alexandre Emmel, Katia Siedlecki, André Lopes, and Patricio Peralta-Zamora. “Evaluation of the Fenton Process Effectiveness in the Remediation of Soils Contaminated by Gasoline: Effect of Soil Physicochemical Properties.” *Chemosphere*, v. 207: p. 154–161., 2018. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.087>.

**Firak, Daniele Scheres**, Elisa Souza Orth, and Patricio Peralta-Zamora. 2018. “Unraveling the Sigmoidal Profiles in Fenton Catalysis: Toward Mechanistic Elucidation.” *Journal of Catalysis*, v.361, p. 214–221, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.01.031>.

Molotto, Luiz Antonio, **Daniele Scheres Firak**, Priscila Lagner da Silveira Estevão, Beatriz Boger, Noemi Nagata, Patricio Peralta-Zamora, and Daiane Garabeli Trojan. “Statistical Analysis of Wheat under Different Seed Treatments: Development of a Discriminative Model Based on Physicochemical and Rheological Properties.” *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v. 98, n.8, p.3084–3088, 2018. <https://doi.org/10.1002/jsfa.8808>.